Zur Kenntnis von Dimethylamino-phosphanen $P_n(NMe_2)_{n+2}$

Hans-Joachim Vetter

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0007

Zur Kenntnis von Dimethylamino-phosphanen $P_n(NMe_2)_{n+2}$

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hans-Joachim Vetter

aus

Tübingen

München 1961

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 31. JAN. 1962

Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1959 bis September 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

danke ich für seine Förderung, sowie seine jederzeit gewährte grosszügige Unterstützung.

Für seine unterstützenden Diskussionsbeiträge und das Interesse an dieser Arbeit, möchte ich Herrn Dr. H. Nöth herzlich danken.

Inhaltsübersicht

Seite

A) Einleitung und Aufgabenstellung 1

B) Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse 5

I) Reaktionen am Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ 5

1) Additionsreaktionen 5

a) Einwirkung von Halogenen auf $P(NMe_2)_3$ 6

aa) Die Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenide $[(Me_2N)_3PX]^+X^-$ 7

α) Darstellungsverfahren 7

β) Eigenschaften 8

$\alpha\alpha$) Das Phosphoniumchlorid $[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$ . . 9

$\beta\beta$) Das Phosphoniumbromid $[(Me_2N)_3PBr]^+Br^-$ . . 9

$\gamma\gamma$) Das Phosphoniumjodid $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$ 9

γ) Butanolyse des Tris(dimethylamino)-jodo-phosphonium-jodids $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$ 9

$\alpha\alpha$) Empirische Reaktion 9

$\beta\beta$) Einige vergleichende Betrachtungen zum Verständnis der Butanolyse 10

δ) Leitfähigkeitsmessungen an den Tris(dimethylamino)-phosphonium-halogeniden $[(Me_2N)_3PX]^+X^-$. 11

b) Einwirkung von Jodcyan auf $P(NMe_2)_3$ 13

α) Darstellung von $[(Me_2N)_3PJ]^+CN^-$ 13

β) Eigenschaften 13

c) Einwirkung von Methyljodid auf $P(NMe_2)_3$ 13

cc) Das Methyl-tris(dimethylamino)-phosphonium-jodid $[MeP(NMe_2)_3]^+J^-$ 15

α) Darstellung 15

β) Eigenschaften 15

γ) Leitfähigkeit 15

d) Einwirkung von Sauerstoff auf $P(NMe_2)_3$ 16

dd) Das Tris(dimethylamino)-phosphanoxid $(Me_2N)_3PO$ . . 16

e) Einwirkung von Diboran auf $P(NMe_2)_3$ 17

f) Einwirkung von Schwefel auf $P(NMe_2)_3$ 17

ff) Das Tris(dimethylamino)-phosphansulfid $(Me_2N)_3PS$ . . 17

α) Darstellung 17

β) Eigenschaften 18

Seite

g) Einwirkung von Phenylazid auf $P(NMe_2)_3$ 18

gg) Das Tris(dimethylamino)-phenylimid $(Me_2N)_3PNPh$ . . 18

α) Darstellung 18

β) Eigenschaften 19

h) Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $P(NMe_2)_3$ 19

hh) Die Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 2\ CS_2$ 20

α) Darstellung 20

β) Eigenschaften 21

hi) Die Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 3\ CS_2$ 21

hj) Strukturaufklärung der Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 2\ CS_2$ . . 21

hk) Betrachtungen zum Mechanismus der CS_2-$P(NMe_2)_3$-Umsetzung 22

hl) Äthanolyse von $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ 23

2) Substitutionsreaktionen 24

a) Einwirkung von Eisessig auf $P(NMe_2)_3$ 24

b) Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $P(NMe_2)_3$ 26

c) Einwirkung von Äthanol auf $P(NMe_2)_3$ 26

d) Einwirkung von Anilin auf $P(NMe_2)_3$ 27

3) Komplexbildungsreaktionen 28

a) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot CdJ_2$ 29

b) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2\right]_2$ 29

c) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot HgJ_2$ 30

d) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2\right]_2$ 30

e) Die Verbindung $\left[PhP(NMe_2)_2\right]_2 \cdot HgJ_2$ 31

f) Die Verbindung $\left[PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2\right]_2$ 31

g) Strukturmöglichkeiten der beschriebenen Komplexe 31

II) Reaktionen an Dimethylamino-halogeno-phosphanen $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ 32

1) Darstellung der Verbindungen $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ (n = 1, 2; X = Cl, Br) 32

a) Die Stabilität verschiedener Phosphane und Halogeno-phosphane 33

b) Das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ . . . 34

α) Darstellung aus Trichloro-phosphan PCl_3 und Dimethylamin 34

β) Darstellung durch Komproportionierung von $P(NMe_2)_3$ und PCl_3 34

γ) Eigenschaften 35

Seite

c) Das Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 35

d) Das Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$ . . . 35

α) Darstellung aus Tribromo-phosphan PBr_3 und Dimethylamin 35

β) Darstellung aus $P(NMe_2)_3$ und HBr 36

γ) Eigenschaften 36

e) Das Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2 36

2) Darstellung der Verbindungen $Ph(Me_2N)PCl$, $PhP(NMe_2)_2$ und Ph_2PNMe_2 37

a) Das Phenyl-dimethylamino-chloro-phosphan $Ph(Me_2N)PCl$ 37

b) Das Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$ . . 38

c) Das Diphenyl-dimethylamino-phosphan Ph_2PNMe_2 38

3) Additionsreaktionen an $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ (n = 1, 2; X = Cl, Br) . 38

a) Einwirkung von Brom auf $(Me_2N)_2PBr$ und Me_2NPBr_2 . . . 39

α) Die Verbindung $[(Me_2N)_2PBr_2]^+Br^-$ 39

αα) Darstellung 39

ββ) Eigenschaften 39

β) Die Verbindung $[Me_2NPBr_3]^+Br^-$ 40

αα) Darstellung 40

ββ) Eigenschaften 40

b) Einwirkung von MeJ auf $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ (n = 1, 2) 41

α) Die Verbindung $(Me_2N)_2PCl \cdot MeJ$ 41

αα) Darstellung 41

ββ) Eigenschaften 42

β) Umsetzung von MeJ mit Me_2NPCl_2 42

c) Reagieren PCl_3, Me_2NPCl_2 und $(Me_2N)_2PCl$ mit Triäthylamin? 43

d) Einwirkung von Diboran auf $(Me_2N)_2PCl$ und Me_2NPCl_2 . . 44

4) Substitutionsreaktionen an $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ (n = 1, 2) 44

a) Einwirkung von n-Butyllithium 44

α) Darstellung von Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan $BuP(NMe_2)_2$ 45

β) Darstellung von Dibutyl-dimethylamino-phosphan Bu_2PNMe_2 45

b) Einwirkung von Silbercyanid 45

α) Das Dimethylamino-dicyano-phosphan $Me_2NP(CN)_2$. 46

Seite

αα) Darstellung 46

ββ) Eigenschaften 46

β) Das Bis(dimethylamino)-cyano-phosphan $(Me_2N)_2PCN$ 47

αα) Darstellung 47

ββ) Eigenschaften 47

γ) Einwirkung von HCl auf $Me_2NP(CN)_2$ 47

δ) Umsetzung von AgCN mit PBr_3 im Molverhältnis 2:1 48

c) Einwirkung von Lithiumboranat 48

III) Umsetzungen von Phosphanderivaten mit Borverbindungen . . . 49

1) Das Tris(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ . . . 49

2) Das Bis(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ . . 50

3) Einwirkung von Lithiumboranat auf Me_2NPCl_2 51

4) Das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan-boran $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ 52

5) Einwirkung von Diboran auf Me_2NPCl_2 52

6) Das Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan-boran $BuP(NMe_2)_2 \cdot BH_3$ 53

7) Das Dibutyl-dimethylamino-phosphan-boran $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$. 54

8) Das Tributyl-phosphan-boran $Bu_3P \cdot BH_3$ 54

9) Das Addukt $(Me_2N)_3P \cdot BMe_3$ 55

10) Über die Einwirkung von Borhalogeniden auf Phosphane . . . 55

11) Einwirkung von Borfluorid BF_3 auf $P(NMe_2)_3$ 56

a) Darstellung von Me_2NPF_2 aus $P(NMe_2)_3$ und BF_3 56

b) Weitere Darstellungsmöglichkeit von Me_2NPF_2 57

12) Einwirkung von Borchlorid BCl_3 auf $P(NMe_2)_3$ 57

13) Vorschläge zum Reaktionsablauf der Spaltung der P-N-Bindung durch die Borhalogenide BF_3 und BCl_3 57

14) Einwirkung von Dipropyl-chloro-boran Pr_2BCl auf $P(OÄt)_3$ 59

15) Pyrolysereaktionen von Dimethylamino-phosphan-boranen . . 60

a) Thermische Zersetzung von $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ 60

b) Thermische Zersetzung von $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ 61

c) Thermische Zersetzung von $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ 63

d) Thermische Zersetzung von $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ 63

IV) Diskussion der Ergebnisse 64

V) Zur Kenntnis von Amino-arsanen 71

1) Das Tris(dimethylamino)-arsan $As(NMe_2)_3$ 71

2) Die Verbindungen $(Me_2N)_2AsCl$ und Me_2NAsCl_2 71

3) Das Tris(dimethyl-dithiocarbamino)-arsan $As(SC(S)NMe_2)_3$. 72

Seite

4) Aminolyse von $As(SC(S)NMe_2)_3$ 73

5) Einwirkung von Monomethylamin auf Trichloro-arsan $AsCl_3$. 74

6) Einwirkung von Methyljodid auf $As_4(NMe)_6$ 75

7) Einwirkung von Dipropyl-bromo-boran Pr_2BBr auf $As(OMe)_3$ 76

8) Einwirkung von Dipropyl-bromo-boran Pr_2BBr auf $As(OÄt)_3$. 77

VI) Über Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$ 77

1) Darstellung eines Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$ und Pentakis(dimethylamino)-triphosphans $P_3(NMe_2)_5$ 79

2) Eigenschaften der Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$ 81

a) Das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ 81

b) Das Pentakis(dimethylamino)-triphosphan $P_3(NMe_2)_5$ . . . 81

c) Die höheren Polymerprodukte $P_x(NMe_2)_y$ 82

3) Modelle des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$ 82

4) Additionsreaktionen an $P_2(NMe_2)_4$ 83

a) Einwirkung von Sauerstoff 83

b) Einwirkung von Diboran 83

c) Einwirkung von Schwefel 84

d) Einwirkung von Schwefelkohlenstoff 85

5) Symmetrische Spaltungsreaktionen an der P-P-Bindung der Dimethylamino-polyphosphane 85

a) Einwirkung von Brom auf $P_2(NMe_2)_4$ 86

b) Einwirkung von Brom auf $P_3(NMe_2)_5$ 86

6) Asymmetrische Spaltungsreaktionen am $P_2(NMe_2)_4$ 87

a) Einwirkung von Methyljodid 87

b) Einwirkung von PCl_3 und $(Me_2N)_2PCl$ 89

c) Einwirkung von Chlorwasserstoff 90

d) Alkoholyse von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan . . . 91

VII) Die isomeren Diphenyl-bis(dimethylamino)-diphosphane $Ph_2P-P(NMe_2)_2$ und $Ph(Me_2N)P-P(NMe_2)Ph$ 92

1) Das 1.1-Diphenyl-2.2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph_2P-P(NMe_2)_2$ 92

a) Darstellung und Eigenschaften 92

b) Einwirkung von Diboran 93

c) Einwirkung von Brom 93

d) Einwirkung von Chlorwasserstoff 94

2) Das 1.2-Diphenyl-1.2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph(Me_2N)P-P(NMe_2)Ph$ 95

a) Einwirkung von Natrium auf $Ph(Me_2N)PCl$ 95

b) Einwirkung von Quecksilber auf $Ph(Me_2N)PJ$ 96

Seite

VIII) Versuche zur Darstellung eines Tetraäthoxo-diphosphans $(ÄtO)_2P\text{-}P(OÄt)_2$ 97

1) Das Diäthoxo-jodo-phosphan $(ÄtO)_2PJ$ 97

2) Die Verbindung $P_2(OÄt)_4$ 98

IX) Diskussion der Ergebnisse 100

C) Beschreibung der Versuche

I) Apparative Anordnungen 105

II) Analysenmethoden 106

III) Ausgangspräparate 108

IV) Über Reaktionen des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$. 110

Versuch 1: Einwirkung von Chlor auf $P(NMe_2)_3$ 110

Versuch 2: Einwirkung von Brom auf $P(NMe_2)_3$ 111

Versuch 3: Einwirkung von Jod auf $P(NMe_2)_3$ 112

Versuch 4: Umkristallisationsversuche am $[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$. 113

Versuch 5: Einwirkung von Butanol auf $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$ 113

Versuch 6: Leitfähigkeiten einiger Phosphoniumhalogenide . . 115

Versuch 7: Einwirkung von Jodcyan auf $P(NMe_2)_3$ 116

Versuch 8: Einwirkung von Methyljodid auf $P(NMe_2)_3$ 118

Versuch 9: Einwirkung von Sauerstoff auf $P(NMe_2)_3$ 118

Versuch 10: Einwirkung von Schwefel auf $P(NMe_2)_3$ 119

Versuch 11: Einwirkung von Phenylazid auf $P(NMe_2)_3$ 120

Versuch 12: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $P(NMe_2)_3$. 120

Versuch 13: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $P(NMe_2)_3 \cdot 2\,CS_2$ 122

Versuch 14: Umsetzung von $Me_2N(S)CSNa$ mit Me_2NPCl_2 122

Versuch 15: Alkoholyse von $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ 123

Versuch 16: Einwirkung von Eisessig auf $P(NMe_2)_3$ 124

Versuch 17: Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $P(NMe_2)_3$ . . 125

Versuch 18: Alkoholyse von Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ 126

Versuch 19: Einwirkung von Anilin auf $P(NMe_2)_3$ im Molverh. 2:1 126

Versuch 20: Einwirkung von Anilin auf $P(NMe_2)_3$ im Molverh. 3:1 128

Versuch 21: Umsetzung von CdJ_2 mit $P(NMe_2)_3$ im Molverh. 1:2 128

Versuch 22: Umsetzung von CdJ_2 mit $P(NMe_2)_3$ im Molverh. 1:1 129

Seite

Versuch 23: Umsetzung von HgJ_2 mit $P(NMe_2)_3$ im Molverh. 1:2 130

Versuch 24: Umsetzung von HgJ_2 mit $P(NMe_2)_3$ im Molverh. 1:1 130

Versuch 25: Umsetzung von HgJ_2 mit $PhP(NMe_2)_2$ im Molverh. 1:2 131

Versuch 26: Umsetzung von HgJ_2 mit $PhP(NMe_2)_2$ im Molverh. 1:1 131

V) Reaktionen an Dimethylamino-halogeno-phosphanen $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ 132

Versuch 27: Einwirkung von Me_2NH auf PCl_3 im Molverh. 4:1 . 132

Versuch 28: Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit PCl_3 im Molverh. 2:1 132

Versuch 29: Einwirkung von Me_2NH auf PCl_3 im Molverh. 2:1 . 133

Versuch 30: Einwirkung von Me_2NH auf PBr_3 im Molverh. 4:1 . 133

Versuch 31: Einwirkung von Bromwasserstoff auf $P(NMe_2)_3$ . . 134

Versuch 32: Einwirkung von Me_2NH auf PBr_3 im Molverh. 2:1 . 135

Versuch 33: Über die Disproportionierung von Me_2NPBr_2 . . . 135

Versuch 34: Umsetzung von 2 Mol Me_2NH mit 1 Mol $PhPCl_2$ . . 136

Versuch 35: Umsetzung von 2 Mol Me_2NH mit 1 Mol $Ph(Me_2N)PCl$ 137

Versuch 36: Umsetzung von 2 Mol Me_2NH mit 1 Mol Ph_2PCl . . 137

Versuch 37: Einwirkung von Brom auf $(Me_2N)_2PBr$ 138

Versuch 38: Einwirkung von Brom auf Me_2NPBr_2 138

Versuch 39: Einwirkung von Methyljodid auf $(Me_2N)_2PCl$ 139

Versuch 40: Reagieren PCl_3, Me_2NPCl_2 und $(Me_2N)_2PCl$ mit $Ät_3N$? 140

Versuch 41: Einwirkung von n-Butyllithium auf $(Me_2N)_2PCl$ . . 141

Versuch 42: Einwirkung von LiBu auf Me_2NPCl_2 im Molverh. 2:1 142

Versuch 43: Einwirkung von AgCN auf Me_2NPCl_2 im Molverh. 2:1 142

Versuch 44: Einwirkung von AgCN auf $(Me_2N)_2PCl$ 143

Versuch 45: Einwirkung von HCl auf $Me_2NP(CN)_2$ im Molverh. 2:1 144

Versuch 46: Einwirkung von HCl auf $Me_2NP(CN)_2$ im Molverh. 1:1 144

Versuch 47: Umsetzung von PBr_3 mit AgCN 145

VI) Umsetzungen von Phosphanderivaten mit Borverbindungen . . . 146

Versuch 48: Einwirkung von Diboran auf $P(NMe_2)_3$ 146

Versuch 49: Einwirkung von Lithiumboranat auf $(Me_2N)_2PCl$ . . 146

Seite

Versuch 50: Einwirkung von $LiBH_4$ auf Me_2NPCl_2 im Molverh. 2:1 147
Versuch 51: Einwirkung von Diboran auf $(Me_2N)_2PCl$ 148
Versuch 52: Einwirkung von Diboran auf Me_2NPCl_2 149
Versuch 53: Einwirkung von Diboran auf $BuP(NMe_2)_2$ 150
Versuch 54: Einwirkung von Diboran auf Bu_2PNMe_2 150
Versuch 55: Einwirkung von Diboran auf Bu_3P 151
Versuch 56: Einwirkung von Trimethylbor auf $P(NMe_2)_3$ 151
Versuch 57: Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit BF_3 152
Versuch 58: Einwirkung von Zinkfluorid auf Me_2NPCl_2 153
Versuch 59: Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit BCl_3 154
Versuch 60: Umsetzung von $P(OÄt)_3$ mit Pr_2BCl 155
Versuch 61: Pyrolyse von $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ 156
Versuch 62: Pyrolyse von $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ bei Raumtemperatur 157
Versuch 63: Pyrolyse von $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ bei 65° 158
Versuch 64: Pyrolyse von $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ 159
Versuch 65: Pyrolyse von $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ 161
VII) Zur Kenntnis von Amino-arsanen 162
Versuch 66: Umsetzung von Me_2NH mit $AsCl_3$ im Molverh. 6:1. 162
Versuch 67: Umsetzung von Me_2NH mit $AsCl_3$ im Molverh. 4:1. 162
Versuch 68: Umsetzung von Me_2NH mit $AsCl_3$ im Molverh. 2:1. 163
Versuch 69: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $As(NMe_2)_3$. 164
Versuch 70: Umsetzung von Anilin mit $As(SC(S)NMe_2)_3$ 164
Versuch 71: Umsetzung von Monomethylamin mit $AsCl_3$ 165
Versuch 72: Umsetzung von $As_4(NMe)_6$ mit Methyljodid 166
Versuch 73: Umsetzung von $As(OMe)_3$ mit Pr_2BBr 167
Versuch 74: Umsetzung von $As(OÄt)_3$ mit Pr_2BBr 168
VIII) Über Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$ 169
Versuch 75: Reduktion von $(Me_2N)_2PCl$ mittels Natrium 169
Versuch 76: Selbstzersetzung von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ 173
Versuch 77: Einwirkung von Sauerstoff auf $P_2(NMe_2)_4$ 173
Versuch 78: Umsetzung von Diboran mit $P_2(NMe_2)_4$ 174
Versuch 79: Einwirkung von Schwefel auf $P_2(NMe_2)_4$ 175
Versuch 80: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $P_2(NMe_2)_4$. 175
Versuch 81: Einwirkung von Brom auf $P_2(NMe_2)_4$ 176
Versuch 82: Einwirkung von Brom auf Pentakis(dimethyl-amino)-triphosphan $P_3(NMe_2)_5$ 177

Seite

Versuch 83: Einwirkung von Methyljodid auf $P_2(NMe_2)_4$ 178

Versuch 84: Einwirkung von PCl_3 auf $P_2(NMe_2)_4$ 179

Versuch 85: Einwirkung von $(Me_2N)_2PCl$ auf $P_2(NMe_2)_4$ 179

Versuch 86: Umsetzung von Chlorwasserstoff mit $P_2(NMe_2)_4$ bei -90^o 180

Versuch 87: Umsetzung von ätherischer HCl mit $P_2(NMe_2)_4$ bei -90^o 181

Versuch 88: Alkoholyse von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan 181

IX) Die isomeren Diphenyl-bis(dimethylamino)-phosphane $Ph_2P-P(NMe_2)_2$ und $Ph(Me_2N)P-P(NMe_2)Ph$ 183

Versuch 89: Umsetzung von Ph_2PNa mit $(Me_2N)_2PCl$ 183

Versuch 90: Einwirkung von Diboran auf 1.1-Diphenyl-2.2-bis-(dimethylamino)-diphosphan $Ph_2P-P(NMe_2)_2$ 184

Versuch 91: Einwirkung von Brom auf $Ph_2P_2(NMe_2)_2$ 185

Versuch 92: Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $Ph_2P_2(NMe_2)_2$ 185

Versuch 93: Reduktion von $Ph(Me_2N)PCl$ mittels Natrium 186

Versuch 94: Reduktion von $Ph(Me_2N)PJ$ mittels Quecksilber . . 189

X) Zur Kenntnis von Äthoxo-arsanen 190

Versuch 95: Einwirkung von LiJ auf $(ÄtO)_2PCl$ 190

Versuch 96: Reduktion von $(ÄtO)_2PCl$ mittels Natrium 191

D) Zusammenfassung 193

E) Literaturübersicht 205

A) Einleitung und Aufgabenstellung

Es entspricht dem chemischen Denken, durch gezieltes Arbeiten neue Verbindungen zu synthetisieren und diese in einer bewussten Richtung zur Reaktion zu bringen. Ausgangspunkt ist das Wissen um die gesetzmässigen Änderungen in der Chemie, das zu Arbeitshypothesen oder Postulaten führt. Den Grundstein legten im Jahre 1869 D.J. MENDELEJEFF und L. MEYER mit ihrem Periodensystem der Elemente, das ersteren befähigte, 1871, auf Grund der innerhalb der Perioden und Gruppen auftretenden Gesetzmässigkeiten der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente, das erst 1886 gefundene Germanium in definierter Weise vorauszusagen. Das in der vorliegenden Arbeit behandelte Zentralatom ist das Element Nr. 15 dieses Periodensystems, das im Jahre 1669 von HENNIG BRANDT +) entdeckte Element Phosphor. Auf die Eigenschaften dieses Elementes und seiner Verbindungen kann man in Analogie zu D.J. MENDELEJEFF durch Betrachtung der Änderung der Gesetzmässigkeiten vom Silicium zum Schwefel und vom Stickstoff zum Arsen hin schliessen. Daraus ergibt sich auch die Möglichkeit das Gesamtbild nicht durch die eingehende Betrachtung des Speziellen zu verlieren, worauf sich der Wunsch gründet, in den nachstehenden Kapiteln die untersuchten Verbindungen des Phosphors im Rahmen der analogen Reaktionsmöglichkeiten der Verbindungen der Elemente Stickstoff, Schwefel, Arsen und Silicium zu sehen. Dieser Versuch wird freilich recht spärlich ausfallen müssen, da auf Grund der Oxydationsstufen des Phosphors und der zahlreichen, variierbaren Liganden seiner Verbindungen eine solche Fülle an Material vorliegt, dass ein Studium der Gesetzmässigkeiten fast nur im Speziellen möglich ist.

Dreibindiger Phosphor mit chemisch reaktionsfähigen Liganden erschien uns besonders interessant, wobei wir die Organyloxo- und Dimethylamino-Gruppe als leicht austauschbare Liganden in Betracht zogen. Da sich die RO-Gruppe am dreibindigen Phosphor häufig gemäss

isomerisiert, was zu störenden Nebenreaktionen führen kann, bevorzugten wir

+) H. PETERS, Arch. Geschichte Naturw. 4 (1912), 206. Möglicherweise wurde der Phosphor im 12. Jahrhundert von dem Araber ALCHID BECHIL entdeckt: F. HOEFER, Historie de la chimie, Paris Vol. 2 (1843), 183.

die N-dimethylierte Stickstoff-Phosphor(III)-Bindung.

Eine Durchsicht der Literatur, bei der die Werke über die Chemie phosphororganischer Verbindungen von R. B. FOX und L. B. LOCKHART [1], G. M. KOSOLAPOFF [2] und J. R. V. WAZER [3] eine beträchtliche Vorarbeit leisteten, ergab, dass die Chemie der Organophosphor-Stickstoff-Verbindungen noch grosse Probleme und viele falsch gedeutete Ergebnisse enthält.

Hierzu meint KOSOLAPOFF in treffender Weise: "Many of the rather interesting reactions used in the synthesis and interconversions in this family are very imperfectly understood. For this reason, a considerable degree of confusion exists in the literature on this subject to the present day. The elimination of such confusion is extremely necessary, and its accomplishment is one of the great challenges in the field of organophosphorus compounds".

So begannen wir mit dem Studium von Additionsreaktionen, Komplexbildungsmöglichkeiten sowie elektrophiler und nucleophiler Substitutionen an dreibindigen Phosphor-Verbindungen mit Dimethylamino-Liganden.

Unter den anorganischen Verbindungen beanspruchen diejenigen mit "anormaler" Wertigkeit ein besonderes Interesse, da sie häufig valenzchemische und bindungstheoretische Probleme aufwerfen. Zu diesen gehören Verbindungen mit kovalenter Element-Element-Verknüpfung, wie sie bei den Hauptgruppenelementen zum Teil schon lange bekannt sind. Als Beispiel seien die Elemente Bor (B_2Cl_4), Kohlenstoff (C_2H_6), Silicium (Si_2Cl_6), Germanium (Ge_2H_6), Zinn (Sn_2Me_6)[+], Blei (Pb_2Me_6), Stickstoff (N_2H_4), Phosphor (P_2H_4), Arsen (As_2J_4), Antimon (Sb_2Me_4), Sauerstoff (R-O-O-R), Schwefel (S_2Cl_2) und Selen (Se_2Cl_2) genannt. Während drei- oder vierbindige Elemente bei einer Bindungsfolge von drei gleichartigen Atomen, noch keine Strukturisomeren bilden, hat man bei einer Folge von vier gleichen Atomen mit solchen zu rechnen[++].

Von der Klasse der "Sub"-Verbindungen [+++]) des Phosphors sind bis jetzt nur wenige Vertreter bekannt. Dies sind: das P_2H_4 [4,5], das P_9H_4 bzw. $P_{12}H_6$ [6,7], das P_2Cl_4 [8], das P_2J_4 [9], das in jüngster Zeit synthetisierte $(PH)_x$ [10] und das R_4P_2 [11,12] mit verhältnismässig reaktionsträgen P-C-Bindungen, wobei R Alkyl- bzw. Arylgruppen sind. Alle in der älteren Literatur beschriebenen, P-P-Bin-

---

[+]) Die Abkürzungen Me, Ät, Pr, Bu und Ph bedeuten im folgenden die Methyl-(CH_3-), die Äthyl-(C_2H_5-), die Propyl-(C_3H_7-), die Butyl-(C_4H_9-) und die Phenylgruppe (C_6H_5-).

[++]) Die Bildung von Ringsystemen ist prinzipiell ab drei Atomen möglich. Sie wird hier nicht berücksichtigt.

[+++]) Als "Sub"-Verbindungen eines Elements werden Verbindungen bezeichnet, deren formelle Oxydationszahl unter der niedrigsten positiven normalen Oxydationszahl des Elementes liegt. Sie sind gekennzeichnet als Verbindungen der niedrigsten Bindigkeit des Elementes, sowie durch die Element-Element-Bindung.

dungen enthaltenden Substanzen bedürfen zweifellos einer erneuten Bearbeitung. So wurden jetzt das Diphosphan [5], das Tetrachloro-diphosphan [13] das Tetrajodo-diphosphan [14] und die Tetraorganyl-diphosphane [12] erneut untersucht.

Di- und Polyphosphane mit Amino- oder Organyloxo-Liganden sind bis jetzt völlig unbekannt. So gehörte es weiterhin zur Aufgabe der vorliegenden Arbeit, Diphosphane mit Dimethylamino-Liganden zu synthetisieren und die beim Studium an den Dimethylamino-monophosphanen gemachten Erfahrungen auf die Dimethylamino-diphosphane zu übertragen.

B) Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

I) Reaktionen am Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ +)

Das Studium der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor gewinnt durch das Vorhandensein von je einem freien Elektronenpaar am Stickstoff- und Phosphoratom ein besonderes Interesse. Elektrophile Agenzien können hiernach wahlweise am freien Elektronenpaar eines der beiden Elemente angreifen. Die Wahlfreiheit wird allerdings durch die Stabilität der entstehenden Reaktionsprodukte eingeschränkt, da die Tendenz zur Quartärisierung der Phosphor- oder Stickstoffatome von der Zahl und Art der an diesen Elementen gebundenen Liganden abhängig ist. Liegt wie in unserem Fall eine Dialkylamino-Phosphor-Gruppierung $P-NR_2$ vor, so ist die Stabilität des quartärisierten Phosphors grösser als die des Stickstoffs, da sich der vierbindige Phosphor mit Hilfe seiner d-Lücke und des freien Elektronenpaares des Stickstoffs über $p_\pi d_\pi$-Bindungen mesomerie-stabilisieren kann.

Beim dreibindigen Phosphor jedoch, auch wenn dieser über die zu betrachtenden Dialkylamino-Liganden verfügt, stösst die $p_\pi d_\pi$-Hybridisierung auf erhebliche Schwierigkeiten. Die Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zu einer P=N-Doppelbindung ist mit einer Negativierung des Phosphoratoms verbunden. Es bildet sich dadurch aber eine, den Elektronegativitätsunterschieden von N und P gerade entgegengesetzte Polarisierung aus, der das freie Elektronenpaar am dreibindigen Phosphor mit dem Bestreben entgegenwirkt, die Ladungen auszugleichen.

So kann man also annehmen, dass dreibindiger Phosphor über ein p^3-Hybrid mit nur geringer sp^3-Beteiligung verfügt. Durch die stark ausgeprägte Tendenz, in den vierbindigen Zustand überzugehen, dürfte die Quartärisierung des Phosphors den Vorrang vor der des Stickstoffs haben. Der Einfluss von sterischen Faktoren muss hierbei von Fall zu Fall mitberücksichtigt werden.

Die Fundierung obiger Überlegungen sollten Reaktionen mit einigen elektrophilen und nucleophilen Reagenzien am Beispiel des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$ bringen.

1) Additionsreaktionen

Die Zahl der bekannten dreibindigen Phosphorverbindungen steht zu der der Verbindungen mit vierbindigem Phosphor etwa im Verhältnis 1 : 1000. Dies ist

+) Die Bezeichnung "Phosphan" folgt der ungeschriebenen Regel, nach der gesättigte Wasserstoffverbindungen mit der Endung "an" gekennzeichnet werden. Im folgenden werden alle Verbindungen des Typs PX_3 als "Phosphane" benannt, da sie als Derivate des Phosphans PH_3 aufzufassen sind.

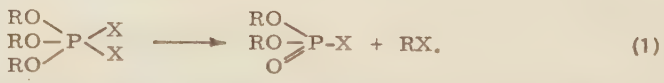
darauf zurückzuführen, dass vierbindige Phosphorverbindungen aus den oben erwähnten Gründen im allgemeinen stabiler als dreibindige sind. Das Bestreben einer dreibindigen Phosphorverbindung, in eine vierbindige überzugehen, sei es durch Isomerisierung oder durch Einwirkung eines geeigneten Reagenzes, wird um so grösser, je mehr polare Grenzstrukturen im vierbindigen Zustand zu dessen Stabilität beitragen. Ein günstiges System dieser Art liegt im Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ vor, von dem daher zu erwarten war, dass es Additionsreaktionen leicht zugänglich sein sollte.

a) Einwirkung von Halogenen auf $P(NMe_2)_3$

Additionen von Halogenen an dreibindigen Phosphor sollten nach formalanalogen Überlegungen zu Verbindungen mit fünfbindigem Phosphor führen. Diese sind jedoch bis heute noch recht problematischer Natur. Sicherlich liegt in Verbindungen wie dem gasförmigen Phosphorpentafluorid PF_5 und dem flüssigen Dichloro-phosphortrifluorid Cl_2PF_3 [15] das Zentralatom fünfbindig vor. Ob dies auch in festen Verbindungen der Fall ist, erscheint recht zweifelhaft, wobei diese Feststellung auch für Verbindungen wie den durch Umsetzung von Tetraphenylphosphonium-jodid mit Lithiumphenyl synthetisierten Pentaphenylphosphor [16] gilt.

Bekanntlich soll der Ester $(PhO)_5P$ nicht fünf kovalente Bindungen enthalten, sondern als ionogene Verbindung $((PhO)_4P)^+(OPh)^-$ [17] vorliegen. Die treibende Kraft für die Umlagerung ist der energetische Unterschied zwischen sp^3d-Hybrid und der besonders günstigen sp^3-Konfiguration mit tetraedrischer Struktur, wobei ein zusätzlicher Stabilisierungsbeitrag durch die Ausbildung eines Ionengitters erfolgt.

Die Sichtung der Literatur zeigt interessanterweise, dass Halogenaddukte von Triorganyloxo-phosphanen $(RO)_3PX_2$ gewöhnlich sehr instabil sind und in der aliphatischen Reihe schon unterhalb Raumtemperatur nach folgender Gleichung zerfallen [18,19]:



(1)

Die Jodaddukte sind zu instabil, um überhaupt isoliert werden zu können [20]. Dagegen sind die Halogenaddukte der Arylderivate bei vorsichtiger Herstellung einigermassen beständig [21].

Im Gegensatz zu den Halogenaddukten der Triorganyloxo-phosphane sind die Triorgano-phosphor-dihalogenide R_3PX_2 kristalline, stabile Verbindungen. Sie wurden schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts entdeckt und seither eingehend untersucht. So wurde das Triäthyl-phosphor-dichlorid $Ät_3PCl_2$ von A. W. HOFMANN [22] und J. N. COLLIE mit F. REYNOLDS [23] bearbeitet, wobei letztere die Substanz nicht durch einfache Addition des Halogens an das Trialkyl-phosphan, sondern gemäss folgender Gleichung herstellten:

$$Ät_3PO + PCl_5 \longrightarrow Ät_3PCl_2 + Cl_3PO. \qquad (2)$$

Das Triphenyl-phosphor-dichlorid Ph_3PCl_2 wird von A. MICHAELIS [24] und K. A. JENSEN [25] beschrieben. Gemischte Derivate des Typs $R'R_2''PX_2$, wie das Bis(p-äthylphenyl)-n-propyl-phosphor-dibromid stellten J. K. JACKSON, W. C. DAVIS und W. J. JONES [26] dar, während K. ISSLEIB und A. BRACK die Halogenaddukte des Tricyclohexyl-phosphans [27] beschreiben. K. ISSLEIB und W. SEIDEL [28] klärten die Widersprüche der älteren Arbeiten auf und stellten eine grössere Anzahl weiterer analoger Verbindungen dar. Aus allen diesen Arbeiten geht hervor, dass die Addition von Halogenen an Triorgano-phosphane, wie Alkyl-, Cycloalkyl- und Aryl-phosphane, ohne Schwierigkeiten erfolgt. Die entstehenden Substanzen sind kristallin und zeigen Zersetzungspunkte zwischen 140 und 270°. Eine Behinderung der Addition kann nur auf sterische Faktoren zurückgeführt werden, was L. ANSCHÜTZ, H. KRAFT und K. SCHMIDT [29] zeigten.

Da die Halogenaddukte der Trialkoxo-phosphane $P(OR)_3$ instabil, die der tertiären Organo-phosphane PR_3 jedoch durch besondere Stabilität ausgezeichnet sind, war das noch unbekannte Verhalten des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$ gegenüber Halogenen von grossem Interesse.

aa) Die Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenide

$[(Me_2N)_3PX]^+X^-$

α) Darstellungsverfahren

Die Substanzen des Typs $[(Me_2N)_3PX]^+X^-$ +) lassen sich durch einfache Anlagerung der Halogene Chlor, Brom und Jod an Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ herstellen. Die Reaktion wird in einem indifferenten Lösungsmittel

+) Dass die Verbindungen entsprechend der Formulierung $[(Me_2N)_3PX]^+X^-$ salzartig und nicht kovalent gemäss der Formulierung $(R_2N)_3PX_2$ aufgebaut sind, geht aus ihren Eigenschaften (S. 8 f.) hervor.

wie Benzol, Petroläther, Trichloräthylen, Dioxan oder Diäthyläther durchgeführt. Sie verläuft grundsätzlich exotherm. Die Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenide $[(Me_2N)_3PX]X$ fallen in Form weisser bzw. leicht gelblich oder bräunlich gefärbter Kristalle aus. Wegen der Luftempfindlichkeit des Tris(dimethylamino)-phosphans und der Hydrolyseempfindlichkeit der entstehenden Produkte müssen die Umsetzungen und Aufarbeitungen der erhaltenen Substanzen in einer inerten Gasatmosphäre vorgenommen werden. Entsprechend der Gleichung:

$$(Me_2N)_3P + X_2 \longrightarrow [(Me_2N)_3PX]^+X^- \qquad (3)$$

wurden die folgenden Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenide erhalten: $[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$ (Versuch 1) $[(Me_2N)_3PBr]^+Br^-$ (Versuch 2) und $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$ (Versuch 3).

β) Eigenschaften

Die entstehenden Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenide $[(Me_2N)_3PX]X$ fallen besonders durch ihre hohen Zersetzungspunkte auf. Sie liegen zwischen 200° und 270° (vgl. unten). Diese physikalischen Daten lassen schon einen Salzcharakter der Substanzen vermuten. Die Stabilität geht mit den Zersetzungstemperaturen proportional. Beide nehmen von der Jod- zu der Chlorverbindung hin zu. An der Luft zerfliessen das Phosphoniumchlorid und -bromid, während das entsprechende Jodid nur gelb wird. Beim Lösen der ersten beiden Verbindungen in destilliertem Wasser lässt sich genau die Hälfte des Halogengehaltes als Halogenid argentometrisch titrieren. Entsprechende Versuche mit dem Jodid erfassen fast den Gesamtjodidgehalt, während die quantitative Abspaltung des zweiten Halogenids aus den Verbindungen $[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$ und $[(Me_2N)_3PBr]^+Br^-$ erst beim Kochen mit verdünnter Natronlauge erfolgt. Die Verbindungen der beiden Halogenatome zum Phosphor unterscheiden sich also in ihrer Bindungsart.

Die beschriebenen Halogenaddukte haben ausgesprochen stabile P-N-Bindungen. Weder die alkalische noch die saure Verseifung führt zu einer quantitativen Abspaltung der Aminogruppen. Dies gelingt nur durch Kjeldahlaufschluss mit einem SeO_2/HgO-Gemisch in konz. Schwefelsäure.

Entsprechend dem salzartigen Charakter der Verbindungen nimmt ihre Löslichkeit von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln hin ab. Näheres darüber ist nachfolgend bei den einzelnen Verbindungen angeführt.

αα) Das Phosphoniumchlorid $[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$

Das Chloraddukt des Tris(dimethylamino)-phosphans ist äusserst hydrolyseempfindlich. Bei der Einwirkung von Luft ist es schon nach kurzer Zeit zerflossen. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Stickstoff beginnt es sich bei 271° zu zersetzen und zu schmelzen. Die Substanz löst sich wie die meisten Phosphoniumhalogenide in Acetonitril und Nitrobenzol. Sie jedoch aus diesen Lösungsmitteln wieder zu fällen, stiess auf erhebliche Schwierigkeiten (Versuch 4). Ansonsten löst sich das Phosphoniumchlorid noch gut in Trichloräthylen, während es in Petrol- und Diäthyläther unlöslich ist.

ββ) Das Phosphoniumbromid $[(Me_2N)_3PBr]^+Br^-$

Dieses zeigt die gleiche Hydrolyseempfindlichkeit wie die entsprechende Chlorverbindung. Es ist etwas instabiler als dieses und zersetzt sich bei 254° vollständig. Die Löslichkeit der Substanz ist gut in Chloroform, Nitrobenzol, Acetonitril und schlecht in Benzol. In Diäthyläther bzw. Petroläther ist sie unlöslich.

γγ) Das Phosphoniumjodid $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$

Die Jodverbindung ist die instabilste dieser Reihe. An der Luft färbt sie sich gelb und nimmt nach einiger Zeit tiefere, ins dunkelrotbraune gehende Farbtönungen ein, ohne dabei zu zerfliessen. Beim Erwärmen im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Stickstoff tritt schon ab 150° eine intensivere Gelbfärbung auf. Beim weiteren Erhitzen färbt sich die Substanz dunkler, verkohlt und schmilzt bei ca. 250°. Unlöslich ist die Verbindung in Diäthyläther und Petroläther, schlecht löslich in Benzol sowie Isopropylchlorid und Trichloräthylen. Sie löst sich sehr gut in Methylenchlorid, Acetonitril, Nitrobenzol und Chloroform.

γ) Butanolyse des Tris(dimethylamino)-jodo-phosphonium-jodids

αα) Empirische Reaktion

Wird Tris(dimethylamino)-jodo-phosphonium-jodid mit einem Überschuss an abs. Butanol kurze Zeit unter Rückfluss gekocht, so tritt nach folgendem Schema Alkoholyse ein (Versuch 5):

$$[(Me_2N)_3PJ]^+J^- + 2\ BuOH \longrightarrow (R_2N)_2\overset{O}{\overset{\uparrow}{P}}\text{-}OBu + BuJ + Me_2NH \cdot HJ \qquad (4)$$

Nach dem Abdestillieren eines Teils des Butanols, kristallisiert das Dimethylamin-hydrojodid $Me_2NH \cdot HJ$ aus der Lösung aus. Die Ausfällung wird durch Zugabe von abs. Diäthyläther vervollständigt. Eine Trennung des gebildeten Butyljodids vom überschüssigen Butanol gelingt auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten dieser Substanzen in methanolischem Wasser. Das Bis(dimethylamino)-butoxo-phosphanoxid wird durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum rein erhalten. Der Siedepunkt bei 1 Torr wurde zu 52° bestimmt und der Brechungsindex bei 20° zu 1.4412.

ββ) Einige vergleichende Betrachtungen zum Verständnis der Butanolyse

Die oben beschriebene Reaktion und ihr Mechanismus kann durch Analogiebeispiele aus der Literatur seine Fundierung erfahren. Bei der Hydrolyse von Triorgano-phosphor-dihalogeniden mit warmem Wasser oder Alkali werden ganz allgemein die entsprechenden Oxide gebildet [30]:

$$R_3PCl_2 + H_2O \longrightarrow R_3PO + 2\,HCl\,. \qquad (5)$$

In der aromatischen Reihe soll bei der Hydrolyse mit warmem Wasser die Stufe $R_3P(OH)X$ auftreten.

Die Halogenaddukte der Triorganyloxo-phosphane +) hydrolysieren nach dem gleichen Schema und geben die entsprechenden Triorganyloxo-phosphanoxide [31]:

$$(RO)_3PCl_2 + HOH \longrightarrow (RO)_3PO + 2\,HCl. \qquad (6)$$

Bei der Solvolyse mit Alkoholen werden die Halogene ebenfalls durch eine semipolare P → O-Gruppierung ersetzt. Hierbei spaltet sich RX ab:

$$(RO)_3PCl_2 + ROH \longrightarrow (RO)_3PO + RCl + HCl. \qquad (7)$$

Als Übergangszustand sind Verbindungen des Typs $(RO)_3P(OR)X$ wahrscheinlich [17].

Endlich soll noch eine Solvolysereaktion mit Dialkylaminogruppen erwähnt werden [32]. Das Reaktionsschema braucht nach dem oben gesagten keine Erklärung mehr:

$$R_2P(NR_2)_2X + NaOH \longrightarrow R_2P(O)NR_2 + NaX + R_2NH. \qquad (8)$$

+) Wegen der Stabilitätsverhältnisse in solchen Verbindungen enthält die Organyloxogruppe normalerweise Arylreste.

Unsere empirisch gefundene Butanolyse kann als Reaktionsgleichung jetzt mit folgenden Übergangszuständen formuliert werden:

$$\left[(Me_2N)_3PJ\right]^+J^- + 2\ BuOH \longrightarrow \left\{(Me_2N)_3\overset{J}{P}OBu + HJ \xrightarrow[-\ Me_2NH]{+\ BuOH} (Me_2N)_2\overset{J}{P}(OBu)_2\right\} \longrightarrow (Me_2N)_2\overset{O}{\uparrow}P\text{-}OBu + BuJ + Me_2NH \cdot HJ. \qquad (9)$$

Das postulierte Zwischenprodukt $(Me_2N)_3P(OBu)J$ reagiert dabei nicht unter Abspaltung von Butyljodid, da die Reaktionsgeschwindigkeit für die Trennung einer P-N-Bindung mit Hilfe des Jodwasserstoffs und Butanols sicherlich grösser ist. Grundsätzlich könnte natürlich auch das Tris(dimethylamino)-phosphanoxid, $(Me_2N)_3PO$, entstehen.

δ) Leitfähigkeitsmessungen an den Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogeniden $\left[(Me_2N)_3PX\right]^+X^-$

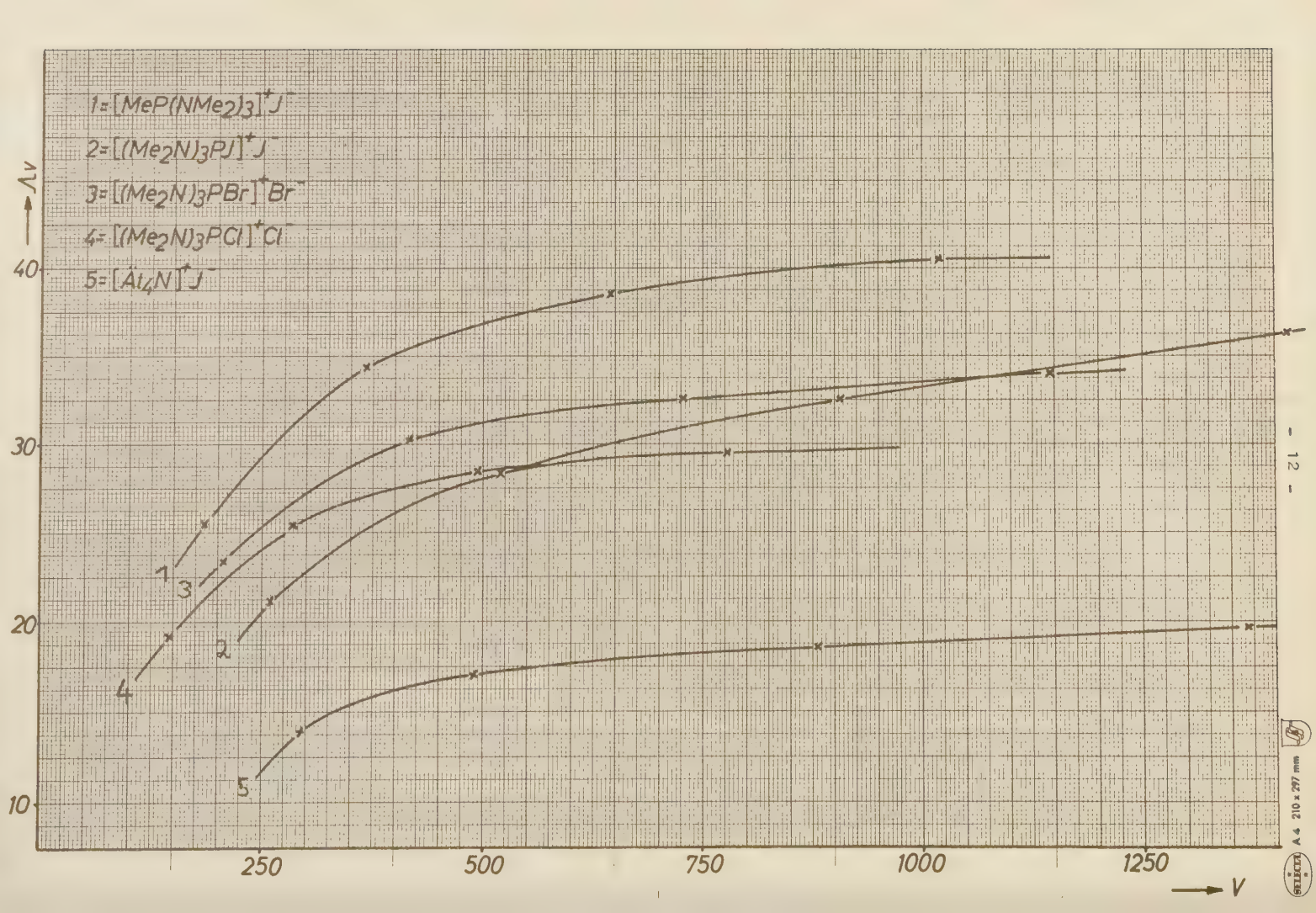
Der Nachweis der Ionenstruktur der vorstehend beschriebenen Phosphoniumhalogenide $\left[(R_2N)_3PX\right]^+X^-$ erfolgte durch Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol (Versuch 6). Zum allgemeinen Vergleich diente als Normalelektrolyt Tetraäthylammonium-jodid. Die Mol-Leitfähigkeiten wurden in der üblichen Verdünnung zwischen 100 und 1600 Liter/Mol bestimmt. Der Auswertung der Ergebnisse dient das Diagramm Mol-Leitfähigkeit gegen Verdünnung (S. 12).

Der Vergleich der Mol-Leitfähigkeiten der Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenide $\left[(Me_2N)_3PX\right]^+X^-$ (Substanzen 2, 3 und 4) und des Tetraäthylammonium-jodids $\left[Ät_4N\right]^+J^-$ (Substanz 5) zeigt, dass alle diese Substanzen Salze sind. Die Mol-Leitfähigkeiten in verdünnten Lösungen steigen vom Ammoniumsalz über das Phosphoniumchlorid und -bromid zum -jodid hin an. Der Vergleich der Kurven zeigt, dass die des Phosphoniumjodids bei höheren Konzentrationen eine grössere Steigung aufweist als die der anderen Salze. Die Mol-Leitfähigkeit ist hier anfangs die kleinste der drei Phosphoniumsalze. Sie steigt jedoch mit zunehmender Verdünnung am stärksten an, um bei grosser Verdünnung die grössten Werte zu erreichen. Das Jodid nimmt also auch hier, wie bei der Hydrolyse, eine Sonderstellung ein.

Auf alle Fälle dürfte kein Zweifel darüber sein, dass in Lösung das Dissoziationsgleichgewicht

$$(Me_2N)_3PX_2 \rightleftharpoons \left[(Me_2N)_3PX\right]^+X^- \qquad (10)$$

weitgehend auf der rechten Seite liegt.


1= [MeP(NMe2)3]+J-
2= [(Me2N)3PJ]+J-
3= [(Me2N)3PBr]+Br-
4= [(Me2N)3PCl]+Cl-
5= [At4N]+J-
Λv
40
30
20
10
250
500
750
1000
1250
V
1
3
2
4
5

Die Halogenaddukte des Tris(dimethylamino)-phosphans besitzen somit zumindest eine "Quasi"-phosphoniumstruktur.

b) Einwirkung von Jodcyan auf $P(NMe_2)_3$

α) Darstellung von $\left[(Me_2N)_3PJ\right]^+CN^-$

Das Jodcyan J · CN entspricht den Halogenen X · X, wodurch ein analoges Reaktionsverhalten gegenüber $P(NMe_2)_3$ zu erwarten ist.

Da das Jodcyan entsprechend J ⟶ CN polarisiert ist, dürfte das Jod-Kation an dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms im $P(NMe_2)_3$ gebunden werden.

Das Darstellungsschema entspricht dem bei den Halogenen beschriebenen. Das Jodcyan wird in Äther gelöst und dem vorgelegten, sich in demselben Lösungsmittel befindlichen $P(NMe_2)_3$ unter Eiskühlung langsam zugetropft. Gemäss:

$$(Me_2N)_3P + JCN \longrightarrow \left[(Me_2N)_3PJ\right]^+CN^- \qquad (11)$$

fällt die gewünschte Verbindung als leicht gelblich-brauner Niederschlag in quantitativer Ausbeute an (Versuch 7).

β) Eigenschaften

Das Rohprodukt kann aus abs. Acetonitril umkristallisiert werden. Es resultieren blassgelbe Kristalle, die sich beim raschen Aufheizen bis 200° anschliessend bei 270° zersetzen. Das Cyanid-Anion kann leicht abtitriert werden. An der Luft hydrolysiert die Verbindung zu einem rotbraunen Öl.

Auf Grund der oben angeführten Polarisierung im JCN kann man dem Produkt $(Me_2N)_3P \cdot JCN$ die in Gl. (11) formulierte Struktur zuordnen.

c) Einwirkung von Methyljodid auf $P(NMe_2)_3$

Alkylhalogenide können die Element-Stickstoff-Bindung entweder spalten oder Salzbildung hervorrufen. So wird die As-N-Bindung durch MeJ gelöst (siehe Versuch 72). Auch die S-N-Bindung wird unter der Einwirkung von Methyljodid getrennt [33]:

$$2\ MeJ + (Me_2N)_2S \longrightarrow Me_2NSJ + \left[Me_4N\right]J. \qquad (12)$$

Die Phosphane reagieren mit Alkylhalogeniden, normalerweise Alkyljodiden, entsprechend ihren Liganden völlig verschieden, da die Bildung quartärer Salze von sterischen und polaren Faktoren abhängt.

Die quartären Phosphoniumsalze $[R_4P]^+X^-$ sind in der Literatur oft beschrieben worden. Es handelt sich hier um kristalline Verbindungen mit verhältnismässig hohen Schmelzpunkten. Eine zusammenfassende Übersicht wird von G. M. KOSOLAPOFF [2] gegeben.

Interessant sind die Umsetzungen von Alkylhalogeniden mit Triaryloxo-phosphanen $P(OAr)_3$ zu den ziemlich stabilen Triaryloxo-alkyl-phosphonium-halogeniden $[RP(OAr)_3]^+X^-$. Die Umsetzung z. B. mit Methyljodid verläuft bei 100° nach folgendem Schema [32]:

$$P(OAr)_3 + MeJ \longrightarrow [MeP(OAr)_3]^+J^- . \qquad (13)$$

Die Alkyloxo-Verbindungen $P(OR)_3$ setzen sich mit Alkylhalogeniden in exothermer Reaktion um. Es kommt jedoch nicht zur Salzbildung, sondern es tritt nach folgender Gleichung Isomerisierung ein [34]:

$$P(OCH_2R)_3 + R'X \longrightarrow \left\{ |\bar{X}| \overset{\ominus}{} \cdots C(H)(H)(R) - O - P^{\oplus}(OCH_2R) - R' \right\} \longrightarrow RCH_2X + R'(RCH_2O)_2PO. \qquad (14)$$

Diese Reaktion wird durch die Möglichkeit verständlich, wonach quartärisierter Phosphor durch $p_\pi d_\pi$-Hybridisierung so stark elektrophil auf die Liganden wirkt, dass obiger S_{N2}-Ablauf eintritt.

Die Amino-alkoxo-phosphane reagieren mit Alkylhalogeniden (gewöhnlich RJ) unter Bildung quartärer Addukte, die in der Hitze in Alkylhalogenid und Phosphorsäureamide zerfallen [35] (vergleiche obige Reaktion):

$$(R_2N)_2POR + R'X \longrightarrow (R_2N)_2R'P(OR)X \longrightarrow RX + (R_2N)_2R'PO. \qquad (15)$$

Eine andersartige Reaktion zeigen die Trimercapto-phosphane $P(SR)_3$. Werden sie mit Alkyl- bzw. Acylhalogeniden bei 140-150° behandelt, so wird eine Thiogruppe durch ein Chloratom ersetzt [36]:

$$(RS)_3P + R'Cl \longrightarrow (RS)_2PCl + R'SR. \qquad (16)$$

Die Reaktion kann mit überschüssigem Alkylhalogenid nach

$$(RS)_2PCl + R'Cl \longrightarrow (RS)PCl_2 + R'SR \qquad (17)$$

weiter gehen.

Amide des dreibindigen Phosphors wie z. B. $(C_5H_{10}N)_3P$ [37] oder Me_2NPMe_2 [38] geben in einfacher Reaktion mit Alkylhalogeniden die entsprechenden "Quasi"-phosphoniumverbindungen.

cc) Das Methyl-tris(dimethylamino)-phosphonium-jodid, $[MeP(NMe_2)_3]^+J^-$

α) Darstellung

Wird das Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ mit Methyljodid MeJ in Substanz umgesetzt, so tritt eine äusserst heftige, explosionsartige Reaktion ein, wobei sich ein weisser Festkörper abscheidet. Um die Reaktion ruhig ablaufen zu lassen, wird die Umsetzung zweckmässig in Diäthyläther durchgeführt. Es scheidet sich hierbei in quantitativer Ausbeute nach folgender Gleichung ein weisser, kristalliner Niederschlag von Methyl-tris(dimethylamino)-phosphonium-jodid ab (Versuch 8):

(18)

Der Reaktionsablauf dürfte auch hier einem S_{N2}-Mechanismus entsprechen.

β) Eigenschaften

Das Methyl-tris(dimethylamino)-phosphonium-jodid löst sich gut in Chloroform, Äthanol, Schwefelkohlenstoff, schlecht in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. In Petroläther und Diäthyläther ist es unlöslich. Die Verbindung lässt sich aus Acetonitril/Äther umkristallisieren. Hervorstechend ist ihre Stabilität. Bei 360° ist sie noch schön weiss und noch nicht geschmolzen.

γ) Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden, wie die der Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphonium-halogenide, in Nitrobenzol durchgeführt. Die aufgenommene Kurve (Mol-Leitfähigkeit/Verdünnung; Substanz 1 im Diagramm S. 12) ist mit denen der Phosphoniumhalogenide vergleichbar. Die Mol-Leitfähigkeit liegt jedoch höher. Der inonogene Charakter ist bei der Verbindung $[MeP(NMe_2)_3]^+J^-$ also besonders stark ausgeprägt.

d) Einwirkung von Sauerstoff auf $P(NMe_2)_3$

Da das Sauerstoffatom mit der BH_3-Gruppe isoster ist, wird in der Literatur öfters ein Vergleich zwischen dem B_2H_6- und dem O_2-Molekül gezogen. Zu beachten ist hier jedoch die stark negative Bildungsenergie (O_2 + 118.2 kcal ⟶ 2 O) der O-Atome, wodurch es nicht weiter verwunderlich ist, dass das freie Elektronenpaar des dreibindigen Phosphors leichter mit Diboran (B_2H_6 + 27.8 kcal ⟶ 2 BH_3) als mit O_2 reagiert.
Auch das S_8-Molekül lässt sich leichter als das O_2 abbauen: So verbindet sich Triphenyl-phosphan Ph_3P leicht mit Schwefel zum Triphenyl-phosphansulfid Ph_3PS, während selbst geschmolzenes Ph_3P mit reinem Sauerstoff nicht reagiert [39]. Trialkyl-phosphane R_3P sollen dagegen mit Luft oder Sauerstoff glatt in tertiäre Phosphanoxide R_3PO übergehen [40] +). Triphenoxo-phosphan $P(OPh)_3$ wird durch Ozon in Abwesenheit eines Lösungsmittels erst bei 50° zum Triphenoxo-phosphanoxid oxydiert [41]:

$$2\ P(OPh)_3 + O_3 \longrightarrow 2\ (PhO)_3PO + \tfrac{1}{2}\ O_2. \qquad (19)$$

Es war daher für die Addition von Sauerstoff an $P(NMe_2)_3$ zu erwarten, dass im Vergleich zu einer Addition von Schwefel oder der BH_3-Gruppe drastischere Reaktionsbedingungen anzuwenden sind.

dd) Das Tris(dimethylamino)-phosphanoxid $(Me_2N)_3PO$

Die Versuche, das $P(NMe_2)_3$ mit oder ohne Lösungsmittel zwischen 20° und 100° mit Luft zu oxydieren, schlugen fehl. Auch reiner Sauerstoff setzte sich bei Raumtemperatur nicht um. Erst beim Durchperlen eines trockenen Sauerstoffstromes durch unverdünntes, auf 100° erhitztes $P(NMe_2)_3$ trat in schlechten Ausbeuten eine Umsetzung nach:

$$P(NMe_2)_3 + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow (Me_2N)_3PO \qquad (20)$$

ein. Die Hauptmenge des $P(NMe_2)_3$ blieb unumgesetzt. Daneben entstanden Zersetzungsprodukte (Versuch 9). Das nach Gleichung (20) gewonnene Tris(dimethylamino)-phosphanoxid ist mit einem aus Phosphoroxychlorid Cl_3PO und Dimethylamin synthetisierten $(Me_2N)_3PO$ identisch [42].

+) Für den Mechanismus der Sauerstoffaddition wird in der Literatur ein Phosphorperoxid als Zwischenstufe angenommen [43].

e) Einwirkung von Diboran auf $P(NMe_2)_3$

Die Reaktion von Tris(dimethylamino)-phosphan mit Diboran führt zum Tris-(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$. Sie wird auf S. 50f. näher beschrieben.

f) Einwirkung von Schwefel auf $P(NMe_2)_3$

Auch durch Anlagerung von Schwefel an dreibindigen Phosphor entsteht ein $p_\pi d_\pi$-hybridisiertes Phosphoratom. Die Reaktion verläuft im allgemeinen ohne Schwierigkeiten.

So addieren Triorgano-phosphane R_3P leicht Schwefel zu Triorgano-phosphansulfiden R_3PS. Die Reaktion verläuft exotherm [44].

Triorganyloxo-phosphansulfide $(RO)_3PS$ zeigen keine Anomalien. Sie sind ebenfalls recht stabil [45]. Ihre Darstellung erfolgt u. a. durch Umsetzung von Schwefel mit Triorganyloxo-phosphanen $P(OR)_3$.

Die Triamino-phosphansulfide $(R_2N)_3PS$ lassen sich durch Addition von Schwefel an Triamino-phosphane $P(NR_2)_3$, durch Umsetzung von Phosphorsulfochlorid Cl_3PS mit Aminen oder Aminhydrochloriden [35] oder nach folgendem Schema darstellen [46]:

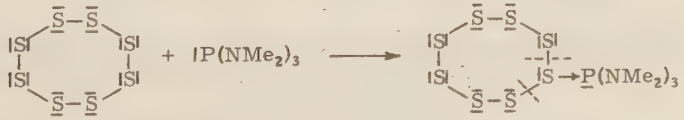
$$6\ RNH_2 + P_2S_5 \longrightarrow 2\ (RNH)_3PS + 3\ H_2S \qquad (21)$$

Wir wählten für unsere Untersuchungen die einfache Addition von Schwefel.

ff) Das Tris(dimethylamino)-phosphansulfid $(Me_2N)_3PS$

α) Darstellung

Die Verbindung wurde erstmals durch portionsweise Zugabe von Schwefel zu Tris(dimethylamino)-phosphan nach folgender Gleichung synthetisiert (Versuch 10)+):



$$\xrightarrow{+\ 7\ P(NMe_2)_3} 8\ (Me_2N)_3PS. \qquad (22)$$

+) Wie in der Reaktionsgleichung angedeutet, ist mit M. Schmidt ein nucleophiler Abbau des S_8-Ringes anzunehmen [47].

Die Reaktion ist stark exotherm, so dass die entstehende Reaktionswärme für eine quantitative Umsetzung des Schwefels ausreicht. Lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen, so kristallisiert die Verbindung aus.

β) Eigenschaften

Das Tris(dimethylamino)-phosphansulfid $(Me_2N)_3PS$ hat einen leicht kampferähnlichen Geruch. Es kristallisiert in schönen Rauten, schmilzt bei 29° und hat einen Siedepunkt von 63°/1,2 Torr. Die Verbindung löst sich in Methanol, Äthanol, Petroläther, Diäthyläther, Benzol und Äthylbromid. Sie ist absolut luftbeständig. Selbst mit kochendem Wasser tritt keine Reaktion ein. Nach dem Abkühlen werden die Kristalle in unveränderter Form zurückerhalten. Mit konzentrierteren Säuren tritt Hydrolyse ein.

g) Einwirkung von Phenylazid auf $P(NMe_2)_3$

In der Literatur ist eine grosse Zahl von Triorganyl-phosphanimiden beschrieben, die nach folgendem Umsetzungsschema erhalten wurden [48]:

$$R_3P + N_3R \longrightarrow R_3P{=}NR + N_2. \qquad (23)$$

In der aromatischen Reihe tritt in unverdünntem Zustand eine heftige Reaktion ein, die in der aliphatischen explosionsartig erfolgt [49].

Beim Zusatz von CS_2 zu Ph_3PNPh bildet sich leicht Triphenyl-phosphansulfid und Phenylsenföl [49]:

$$Ph_3PNPh + CS_2 \longrightarrow Ph_3PS + PhNCS. \qquad (24)$$

Eine Umsetzung mit Diboran ergibt die Reaktionsgleichung [50]:

$$2\ Ph_3PNPh + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Ph_3\overset{+}{P}\text{-}N(Ph)\text{-}BH_3^- . \qquad (25)$$

gg) Das Tris(dimethylamino)-phosphanphenylimid $(Me_2N)_3PNPh$

α) Darstellung

Tropft man Phenylazid PhN_3 zu vorgelegtem Tris(dimethylamino)-phosphan, so erwärmt sich das Reaktionsgemisch stark. Durch Aussenkühlung hält man die Reaktionstemperatur bei 120° (Versuch 11). Nach Gleichung (26) wird unter Stickstoff-Entwicklung die neue Verbindung $(Me_2N)_3PNPh$ erhalten.

In Analogie zum Schwefel kann man sich einen nucleophilen Abbau der N_3-Kette des Phenylazids vorstellen, so dass sich der Reaktionsablauf wie folgt formulieren lässt +):

$$(Me_2N)_3P: + \underset{Ph}{\overset{\ominus}{\bar{N}}}\text{-}\overset{\oplus}{N}\equiv N: \longrightarrow (Me_2N)_3\bar{P}\text{-}\underset{Ph}{\bar{N}}\text{-}N\equiv N: \longrightarrow (Me_2N)_3P{=}\bar{N}Ph + :N\equiv N:. \quad (26)$$

β) Eigenschaften

Das Rohprodukt lässt sich durch fraktionierte Destillation i.V. reinigen. Die Verbindung ist ein gelbliches Öl, dessen Färbung auf Mesomerie zurückzuführen sein dürfte ++). Der Siedepunkt liegt bei 127°/0.4 Torr, der Schmelzpunkt bei 11.5°. Konzentrierte Säuren wie H_2SO_4 oder HNO_3 zerstören die Substanz nicht. Mit Schwefelkohlenstoff tritt unter einfachen Bedingungen keine Reaktion ein.

h) Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $P(\dot{N}Me_2)_3$

Die Umsetzung tertiärer Phosphane (mit aliphatischen bzw. cycloaliphatischen Liganden) mit Schwefelkohlenstoff wird allgemein zum Nachweis und zur Reindarstellung dieser Substanzen verwendet [52]. Die Reaktionsprodukte sind mehr oder weniger tief gefärbte, rote, meist kristalline Substanzen, die bei der Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu der ätherischen Lösung des Organo-phosphans ausfallen. Pro Phosphoratom wird grundsätzlich nur 1 Molekül CS_2 gebunden. Eine etwas undurchsichtige Beschreibung dieser Reaktion wird von A. MICHAELIS [35] gegeben. Die Addukte sind hier ebenfalls rote, kristalline Körper, die jedoch bald gelb werden sollen. Die auf diese Weise entstandenen, gelben Lösungen enthalten zuerst 2 Moleküle CS_2 pro Phosphoratom, nach dem Umkristallisieren jedoch nur noch eines. Nach der Sichtung der Literatur dürfte die Entfärbung auf eine Spaltung des Addukts in Organo-phosphan und Schwefelkohlenstoff zurückzuführen sein. Hierauf wird später noch eingegangen.

+) Das Phenylazid liegt nach R.CLUSIUS als Resonanzhybrid in gestreckter Form vor:

$$Ph\text{-}N{=}\overset{+}{N}{=}\bar{N} \longleftrightarrow Ph\text{-}\bar{N}\text{-}\overset{+}{N}\equiv N.$$

Bei diesem, wie auch bei den Diorganyl-boraziden [51] werden die beiden endständigen Stickstoffatome als N_2 abgespalten.

++) Z.B.:

u.a.

Über die Konstitution der Verbindungen $R_3P \cdot CS_2$ konnte man sich lange nicht klar werden. A. W. HOFMANN [53] war der Auffassung, bei der Umsetzung von Triäthyl-phosphan mit CS_2 eine Dithiocarbophosphorsäure $Ät_2PS(S)CÄt$ vor sich zu haben, die jedoch wegen der Labilität der Verbindung kaum vertreten werden kann. Die gleiche Substanz wurde von P. JAKOBSON [54] folgendermassen formuliert: $Ät_3P\langle^{C=S}_{S}$. Weitere Strukturvorschläge stammen von H. STAUDINGER [55] und K. A. JENSEN [56]. Sie fassen die Schwefelkohlenstoffaddukte als Betaine der Dithioameisensäure auf: $R_3\overset{+}{P}\text{-}C(S)S^-$.

Die beschriebenen Produkte haben die Eigenschaft, sich in Lösungsmitteln wie Benzol und Dioxan gut zu lösen und beim Abdestillieren des Lösungsmittels in Schwefelkohlenstoff und tertiäres Phosphan zu zerfallen, worauf ihre Anwendung zur Reindarstellung tert. aliphatischer und cycloaliphatischer Phosphane beruht. Es ist daher berechtigt, sie als einfache Molekülverbindungen zu betrachten. Diese Auffassung wird durch Arbeiten von A. C. DAVIES und W. P. WALTERS [57], die immer einen bestimmten CS_2-Dampfdruck über den Addukten feststellten, und durch die Verdrängungsreaktion des Schwefelkohlenstoffs mittels Jodoform, nach W. STEINKOPF und R. BESSARITSCH [58] fundiert. Eine Bestätigung erfährt diese Vorstellung durch röntgenographische Untersuchungen am CS_2-Addukt des Triäthyl-phosphans. Hier wurden 4 nahezu gleich lange P-C-Abstände bestimmt [59].

Ditertiäre Phosphane $R_2P(CH_2)_nPR_2$ reagieren mit 2 Molekülen CS_2 pro Molekül Substanz zu blassroten Kristallen [60]. Pro P-Atom wird also wieder eine Molekel CS_2 angelagert. Zu bemerken sei noch, dass Säurephosphide vom Typ $RCOPR_2$, auch mit rein aliphatischen Resten R, nicht mit CS_2 jedoch mit MeJ reagieren [61].

Das Verhalten einer P-N-Bindung gegenüber CS_2 wird kurz von A. MICHAELIS [32] erwähnt. So setzte er Phenyl-dipiperidin-phosphan mit CS_2 in Äther um. Die Beobachtungen der Umsetzung gleichen den bei Versuch 12 beschriebenen. Es wird ein gelbliches Pulver der Zusammensetzung $PhP(NC_5H_{10})_2 \cdot 2\,CS_2$ erhalten, das jedoch eigentümlicherweise beim Umkristallisieren 1 Mol CS_2 verliert. Eine Strukturaufklärung wurde nicht durchgeführt, jedoch ein Vorschlag in Richtung einer P-S-(S)C-N-Gruppierung gemacht.

hh) Die Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 2\,CS_2$

∝) Darstellung

Tris(dimethylamino)-phosphan und Schwefelkohlenstoff werden in einem indifferenten Lösungsmittel wie Diäthyläther im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Dabei geht die Umsetzung in wenig Äther rascher und in viel Äther langsamer.

Nachdem die Komponenten in dem Lösungsmittel vereinigt sind, tritt zunächst eine tief-violette Färbung auf, die ziemlich rasch wieder verschwindet. Aus der so entstandenen gelblichen Lösung, scheiden sich nach kurzer Zeit unter Erwärmung schöne weisse Kristalle ab. Die Ausbeute an Kristallen, bezogen auf die gesamte eingesetzte Menge, belief sich auf über 95 % (Versuch 12).

Bei der Variation der Molverhältnisse, wenn also Tris(dimethylamino)-phosphan und Schwefelkohlenstoff im Molverhältnis 1:1, 1:3 oder 1:4 eingesetzt werden, bleibt die Art der erhaltenen Kristalle unverändert. Die ausfallende Substanz ist immer dieselbe. Es bleibt dann entweder Tris(dimethylamino)-phosphan oder Schwefelkohlenstoff unumgesetzt zurück. Die Reaktionsgleichung in Äther lautet also grundsätzlich:

$$P(NMe_2)_3 + 2\ CS_2 \longrightarrow P(NMe_2)_3 \cdot 2\ CS_2. \qquad (27)$$

β) Eigenschaften

Die Kristalle lösen sich gut in Benzol und Chloroform, schlecht in Tetrachlorkohlenstoff und Butylbromid. In Diäthyläther sind sie unlöslich. Wasser löst und hydrolysiert die Substanz nicht. Die Verbindung färbt sich im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 133° gelblich und zersetzt sich bei 146°. Nach längerem Aufbewahren wird der Zersetzungspunkt ungenauer. Die Substanz kann aus einem Chloroform/Äther-Gemisch umkristallisiert werden.

hi) Die Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 3\ CS_2$

Die oben beschriebene Substanz $P(NMe_2)_3 \cdot 2\ CS_2$ nimmt beim Kochen in überschüssigem Schwefelkohlenstoff ein weiteres Molekül CS_2 auf und geht in weisse Kristalle der Bruttozusammensetzung $(Me_2N)_3P \cdot 3\ CS_2$ über (Versuch 13):

$$P(NMe_2)_3 \cdot 2\ CS_2 + CS_2 \longrightarrow P(NMe_2)_3 \cdot 3\ CS_2. \qquad (28)$$

Die Verbindung schmilzt bei 165° unter Zersetzung und entspricht in ihren Eigenschaften der Ausgangssubstanz.

hj) Strukturaufklärung der Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 2\ CS_2$

Um die Struktur der Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 2\ CS_2$ aufzuklären und zu prüfen, ob eine P-SC(S)NMe_2-Gruppierung vorliegt, wurde eine Umsetzung nach:

durchgeführt. Dies lag nahe, da in der Literatur die Umsetzung vom Natriumsalz der Diäthyl-dithiocarbaminsäure mit Trichloro-phosphan beschrieben ist [62]:

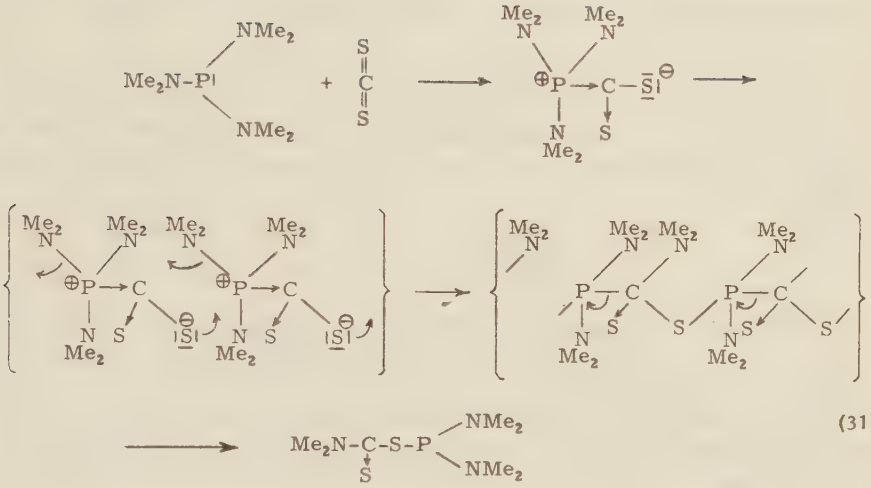
$$PCl_3 + 3\ NaS(S)CNÄt_2 \longrightarrow P(SC(S)NÄt_2)_3 + 3\ NaCl. \qquad (30)$$

Nach Gleichung (29) wurde der Versuch 14 in Benzol durchgeführt. Es entstand in schwach exothermer Reaktion eine Verbindung vom Schmp. 146-147°, die mit der aus Versuch 12 erhaltenen identisch ist, so dass dem "Addukt" $P(NMe_2)_3 \cdot 2\ CS_2$ die Struktur eines Dimethylamino-bis(dimethyl-dithiocarbamino)-phosphans $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ zukommt. In gleicher Weise dürfte es sich beim $P(NMe_2)_3 \cdot 3\ CS_2$ um Tris(dimethyl-dithiocarbamino)-phosphan $P(SC(S)NMe_2)_3$ handeln.

hk) Betrachtungen zum Mechanismus der CS_2-$P(NMe_2)_3$-Umsetzung

Auf Grund des angeführten, ausführlichen Vergleichsmaterials, ist wegen der beim Zusammengeben von CS_2 und $P(NMe_2)_3$ in Äther auftretenden intensiven rotvioletten Färbung der Primärschritt zur Synthese der P-$SC(S)NMe_2$-Struktur in der Bildung des Zwitter-Ions eines Phosphonium-substituierten Dithioformiats zu sehen. Dies stimmt auch mit der Überlegung überein, dass im Tris(dimethylamino)-phosphan das Phosphoratom der basischste Bestandteil ist. Die Einleitung der Reaktion mit einer beliebigen Lewis-Säure, sollte daher immer vom P-Atom ausgehen. Eine Vorstellung, die in der vorliegenden Arbeit auch bei anderen Umsetzungen zu den in der Literatur entwickelten Vorschlägen hinzutreten soll.

Die P-N-Bindung im dreibindigen Phosphor ist gegenüber der stabilen P-C-Bindung wesentlich aktiver, so dass aus dem Anlagerungsprodukt von CS_2 an $P(NMe_2)_3$ durch Weiterreaktion das Endprodukt entstehen kann, wobei nach Durchüberlegung der Abwicklungsmöglichkeiten der Umlagerung, eine intermolekulare Reaktion am sinnvollsten erscheint. Somit soll folgender Mechanismus zur Diskussion gestellt werden:



(31)

Der Sekundärschritt besteht also in einem nucleophilen Angriff des negativierten Schwefelatoms auf das Phosphonium-Ion. Das entstandene $Me_2N(S)CSP(NMe_2)_2$ reagiert mit weiterem CS_2 in analoger Weise weiter.

h1) Äthanolyse von $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$

Da die Umsetzung des $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ mit Anilin keinen glatten Reaktionsverlauf wie bei der Arsenverbindung $As(SC(S)NMe_2)_3$ (vgl. S. 73f.) unter Erhaltung der As-S-Bindung, sondern H_2S, Me_2NH und undefinierte, schwerflüchtige Produkte ergab, wurde die Einwirkung von Alkohol auf $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ untersucht (Versuch 15).

Hierzu wird das $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ mit überschüssigem abs. Äthanol versetzt und erwärmt. Nach kurzer Zeit geht die Festsubstanz in Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich Kristalle des Ammoniumsalzes der Dimethyl-dithiocarbaminsäure $Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2$ ab, die durch Oxydation mit Jod zum Tetramethyl-thiuramdisulfid [63] $[Me_2NC(S)S]_2$ identifiziert wurden:

$$2\ Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2 + J_2 \longrightarrow [Me_2NC(S)S]_2 + 2\ Me_2NH \cdot HJ. \qquad (32)$$

Ausserdem wurde Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$ isoliert und Schwefelkohlenstoff als weiteres Reaktionsprodukt nachgewiesen. Aus dem Experiment folgt die

Bruttogleichung der Alkoholysereaktion:

$$2\ Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2 + 6\,\text{ÄtOH} \longrightarrow 3\ Me_2NC(S)SH \cdot HNMe_2 + 2\ P(O\text{Ät})_3 + CS_2. \quad (33)$$

Der Reaktionsablauf beruht hier auf einem nucleophilen Angriff des Alkohols auf die d-Lücke des dreibindigen Phosphors. Da neben der P-N-Bindung auch die P-S-Bindung gespalten wird, begründet dieser Versuch die Struktur der Ausgangssubstanz nicht.

2) Substitutionsreaktionen

a) Einwirkung von Eisessig auf $P(NMe_2)_3$

Die Einleitung der Spaltung der P-N-Bindung mit Hilfe eines Carbonium-Ions ist bei der Umsetzung von CS_2 mit $P(NMe_2)_3$ beschrieben worden. Analog wie CS_2 könnten Carbonsäuren RC(O)OH reagieren. So beschrieben S. GOLDSCHMIDT und F. OBERMEIER [64] die Umsetzung von Tripiperidino-phosphan mit Zimtsäure in erhitztem Toluol. Als Reaktionsprodukt wurde N-Cinnamoylpiperidin erhalten:

$$P(NC_5H_{10})_3 + 3\ Ph(CH)_2CO_2H \longrightarrow 3\ Ph(CH)_2C(O)NC_5H_{10} + H_3PO_3. \quad (34)$$

Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wird bei der Einwirkung von Benzoesäure auf $[PhNPNHPh]_2$ geobachtet [65]:

$$[PhNPNHPh]_2 + 4\ PhCO_2H \longrightarrow 4\ PhC(O)NHPh + 2\ HPO_2. \quad (35)$$

Gibt man $P(NMe_2)_3$ mit Eisessig ohne Lösungsmittel zusammen, so tritt zunächst keine Reaktion ein. Nach kurzer Zeit vollzieht sich jedoch eine, in zunehmendem Masse stürmischer werdende Umsetzung. Daher wurde der Eisessig dem in Petroläther gelösten $P(NMe_2)_3$ unter Eiskühlung langsam zugetropft (Versuch 16). Die vereinigten Komponenten erhitzt man einige Zeit unter Rückfluss und trennt dann das Reaktionsgemisch durch fraktionierte Destillation. Dabei wurde in 94proz. Ausbeute Dimethylacetamid $MeC(O)NMe_2$ erhalten, so dass der Rückstand auf Grund der Auswaage und Stoffbilanz der Zusammensetzung H_3PO_3 entspricht:

$$P(NMe_2)_3 + 3\ MeCO_2H \longrightarrow 3\ MeC(O)NMe_2 + H_3PO_3. \quad (36)$$

Die Umsetzung folgt also dem nach den Gleichungen (34) und (35) zu erwartenden Reaktionsverlauf.

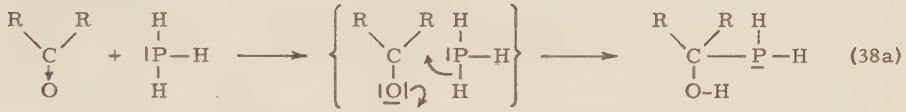
Das gefundene Resultat liesse sich am einfachsten durch einen elektrophilen Angriff des Acyl-Kations auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffs und einen anschliessenden 4-Zentren-Mechanismus erklären. Jedoch soll auch hier wieder von der Vorstellung ausgegangen werden, dass das P-Atom im $P(NMe_2)_3$ stärker basisch als die Stickstoff-Liganden ist. Es zeigt auch die Literatur, dass das P(III)-Atom +) leicht am Carbonium-Ion angreifen kann. So erhält man aus Triphenyl-phosphan und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure α-Hydroxy-phosphonium-chlorid nach:

$$Ph_3P + H_2CO + HCl \longrightarrow (Ph_3PCH_2OH)^+Cl^- . \qquad (37)$$

Analog setzt sich Phosphan PH_3 mit Formaldehyd in saurer Lösung zum Hydroxymethyl-phosphonium-salz um [68]:

$$4\,H_2CO + PH_3 + HCl \longrightarrow [(HOCH_2)_4P]^+Cl^- , \qquad (38)$$

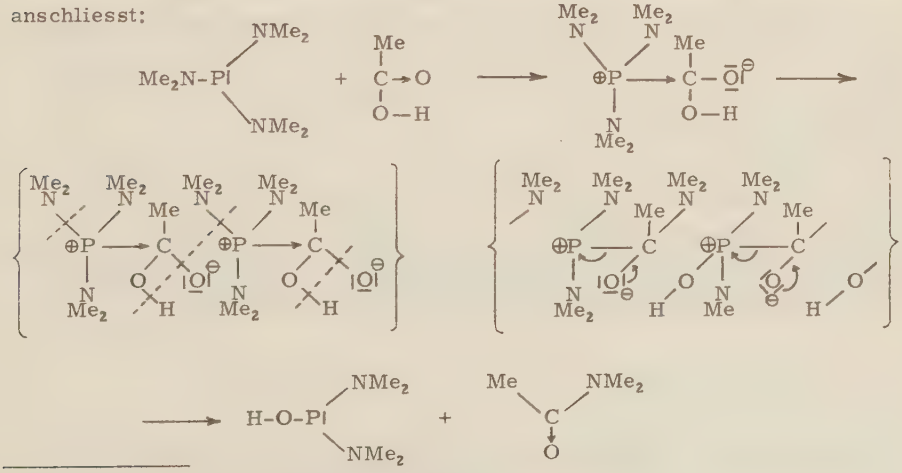
wobei ein Übergangszustand gemäss:



(38a)

formuliert wird.

Daher soll auch bei der Umsetzung von Eisessig mit $P(NMe_2)_3$ ein primärer Angriff des Acyl-Kations auf das P-Atom vorgeschlagen werden, worauf sich eine der CS_2-$P(NMe_2)_3$-Reaktion entsprechende intermolekulare Weiterreaktion anschliesst:



+) P(III)-Atom soll das 3bindige Phosphoratom symbolysieren.

Bei der Weiterreaktion kommt der Umlagerung durch Protonenwanderung nach

$$HO\text{-}P(NMe_2)_2 \longrightarrow OPH(NMe_2)_2 \qquad (40)$$

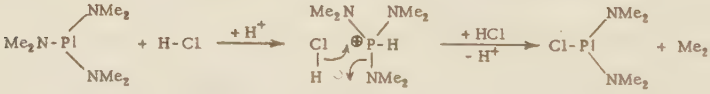
der Angriff eines Carbonsäuremoleküls laut obigem Schem zuvor.

b) Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $P(NMe_2)_3$

Die Spaltung der P(III)-N-Bindung mit Halogenwasserstoff ist hauptsächlich für selektive Spaltungsreaktionen, wie sie auf S.36f. beschrieben sind, vom präparativen Standpunkt aus wertvoll. Legt man $P(NMe_2)_3$ in Äther vor und pipettiert 6 Mol HCl in Äther gelöst zu, so scheidet sich sofort Dimethylamin-hydrochlorid unter gleichzeitiger Bildung von PCl_3 ab (Versuch 17):

$$P(NMe_2)_3 + 6\ HCl \longrightarrow PCl_3 + 3\ Me_2NH \cdot HCl. \qquad (41)$$

Nimmt man auch hier primär eine Addition des Protons an das P(III)-Atom an, worauf der nucleophile Angriff des Cl^--Ions erleichtert wird, so ergibt sich folgender H^+-katalysierte Reaktionsablauf +):



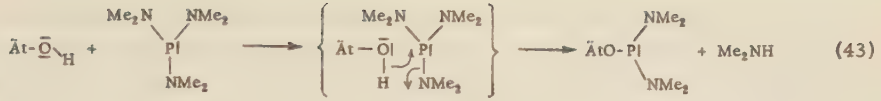
(42)

c) Einwirkung von Äthanol auf $P(NMe_2)_3$

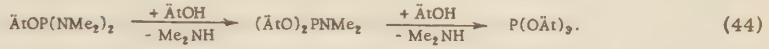
Obige Versuche zeigten, dass die P-N-Bindung im Amino-phosphan $P(NMe_2)_3$ durch Säuren ($MeCO_2H$ und HCl) gespalten werden kann. Es wurde deshalb untersucht, ob auch schwächer protonenaktive Verbindungen in der Lage sind, die P-N-Bindung zu spalten.

Aus diesem Grund versetzte man Tris(dimethylamino)-phosphan mit einem Überschuss an abs. Äthanol und kochte das Reaktionsgemisch unter Rückfluss, wobei das entweichende Dimethylamin in einer Kältefalle auskondensiert wurde. Das gebildete Triäthoxophosphan $P(OÄt)_3$ identifizierte man durch Siedepunkt und Brechungsindex (Versuch 18). Die Reaktion folgt der Gleichung:

+) Der Übergangszustand kann auch als Phosphoniumsalz $[(Me_2N)_3PH]Cl$ aufgefasst werden, das sich durch Abspaltung von Dimethylamin aus seinem sp^3d-Zustand $(Me_2N)_3HPCl$ stabilisiert.



(43)



(44)

Man hat es hier, was durch den Übergangszustand angedeutet werden soll, mit einer nucleophilen Substitutionsreaktion am P-Atom zu tun. Bemerkenswert ist, dass der nucleophile Angriff nicht durch eine Quartärisierung des P(III)-Atoms erleichtert wird, wie dies bei der Einwirkung elektrophiler Agenzien der Fall ist.

d) Einwirkung von Anilin auf $P(NMe_2)_3$

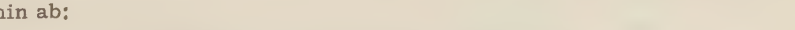
Umaminierungsreaktionen sind auf dem Bor-[70] und Silicium-Gebiet [66] in grosser Zahl bekannt und sollten sich wegen der formalen Gleichheit von B-N- und P-N-Verbindungen auf letztere übertragen lassen. Das bei der obigen Alkoholyse aufgezeigte Reaktionsprinzip, gilt dabei auch für eine Umaminierungsreaktion am $P(NMe_2)_3$. Es greift das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an der d-Lücke des P(III)-Atoms an.

Vom präparativen Standpunkt war die Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit Anilin interessant. Früher wurde in der Literatur die Möglichkeit berichtet, wonach ein $(PhNH)_3P \cdot 3\,HCl$ existiere [71], was jedoch nicht bestätigt werden konnte [72]. Bis heute ist ein $P(HNPh)_3$ nicht bekannt [69].

Vereinigt man $P(NMe_2)_3$ mit Anilin im Molverhältnis 1:2 und erwärmt das Ganze auf 75°, so entwickelt sich Dimethylamin (Versuch 19). Lässt die Dimethylamin-Entwicklung nach, wird weiter bis auf 100° erhitzt. Auf diese Weise werden 2 Mol Dimethylamin aus 1 Mol $P(NMe_2)_3$ abgespalten. Das zurückbleibende Öl entspricht nach P-Analyse und Molekulargewicht der Verbindung $(PhNH)_2PNMe_2$:

(45)

Eine Reinisolierung der Substanz gelang nicht, denn beim Versuch das $(PhNH)_2PNMe_2$ bei 100° im Ölpumpenvakuum zu destillieren, spaltete sich fast ein weiteres Mol Dimethylamin ab:



(46)

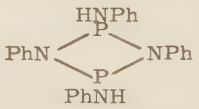
Aus dem Rückstand lässt sich durch Umkristallisation aus Benzol/Petroläther die dimere "Phosphorazo"-Verbindung $[PhNPNHPh]_2$ in ca. 30proz. Ausbeute isolieren. Wahrscheinlich besteht der Rest aus höheren Polymerisationsgraden dieser Verbindung.

Eine weitere Umsetzung wurde im Molverhältnis $P(NMe_2)_3$: $PhNH_2$ wie 1 : 3 durchgeführt (Versuch 20). Das Reaktionsschema entspricht dem obigen Versuch 19. Beim Erhitzen bis auf 150° spielt sich folgender Vorgang ab:

$$2\ P(NMe_2)_3 + 6\ PhNH_2 \longrightarrow [PhNPNHPh]_2 + 6\ Me_2NH + 2\ PhNH_2. \qquad (47)$$

Während das Dimethylamin nach dieser Gleichung fast quantitativ erhalten wurde, gelang die Reinisolierung des $[PhNPNHPh]_2$ nur zu 40%.

Aus den Versuchen 19 und 20 kann geschlossen werden, dass die Existenz eines Trianilino-phosphans $P(NHPh)_3$ wegen dessen

leichten Zerfalls in das energetisch stabilere 

unter Abspaltung von Anilin nicht möglich ist. Daher führt auch der umgekehrte Reaktionsweg:

$$[PhNPNHPh]_2 + 2\ PhNH_2 \longrightarrow 2\ P(NHPh)_3 \qquad (48)$$

nicht zum Erfolg [73].

3) Komplexbildungsreaktionen

Das freie Elektronenpaar am P(III)-Atom ist vorzüglich zu Komplexbildungsreaktionen geeignet. Im Prinzip wären hier als Partner alle Lewis-Säuren, die mit dreibindigem Phosphor stabile Addukte geben, zu erwähnen, z.B. auch die Borin-Komponente BH_3. Es soll in diesem Kapitel jedoch nur auf Metallsalzkomplexe und von diesen nur auf diejenigen mit tertiären Phosphanen eingegangen werden.

Die normalerweise stabilsten Addukte haben ein Trialkyl-phosphan-Metallsalz-Verhältnis wie 2:1. Geeignet sind z.B. die Salze des Zn, Cd, Hg^{II} [74], Co, Ni [75], Pt [76] und Cr [77]. Die tert.-Phosphan-Metallsalzkomplexe dieser Zusammensetzung 2:1 können sowohl planar als auch tetraedrisch aufgebaut sein. Ferner können sie sowohl monomer als auch dimer vorliegen. Genauere Untersu-

chungen solcher 2:1-Komplexe von tert.-Phosphanen und zweiwertigen Metallsalzen mit der Koordinationszahl 4 wurden von F. G. MANN [78] und K. A. JENSEN [79] durchgeführt.

Bei den 1:1-Komplexen $(R_3P \cdot \text{Metallsalz})_n$ kann n = 1, 2 oder 4 sein. Die Komplexe können also monomer, dimer oder tetramer vorliegen [80].

Bei unseren Untersuchungen zur Reduktion von Phenyl-dimethylamino-jodophosphan $Ph(Me_2N)PJ$ mit Quecksilber (S. 96f.) stiessen wir auf Hg-Komplexe von Amino-phosphanen, die uns veranlassten, die grundsätzlichen Reaktionsmöglichkeiten an Dimethylamino-monophosphanen zu studieren, wobei nur Komplexe der Amino-phosphane mit CdJ_2 und HgJ_2 von Interesse waren. Wie F. G. MANN [74] zeigen konnte, sind von tert.-Phosphanen die $(R_3P)_2 \cdot CdJ_2$- und $(R_3P \cdot CdJ_2)_2$-Komplexe beständig. HgJ_2 bildet ebenfalls diese beiden Arten, darüberhinaus Komplexe der Zusammensetzung $(R_3P)_2(HgJ_2)_3$, $(R_3P)_2(HgJ_2)_4$ und $(R_3P)_3(HgJ_2)_2$.

Vom Stickstoff sind analoge Amin-Komplexe bekannt, z. B. $(C_5H_{11}N)_2 \cdot HgCl_2$ und $(C_5H_{11}N)_2 \cdot (HgCl_2)_2$ [81]. Auf Grund unserer Überlegungen über die energetischen Unterschiede zwischen der p^3- und sp^3-Konfiguration des Phosphoratoms und der Mesomeriemöglichkeiten mit den Dimethylamino-Liganden kann man ohne weiteres annehmen, dass in den nun folgenden Komplexen nur Bindungen zwischen dem Phosphor und dem Metallsalz vorliegen.

a) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot CdJ_2$

Die Darstellung erfolgt durch Zugabe von CdJ_2 zu der benzolischen Lösung von $P(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 1:2, wobei die Lösung nach einiger Zeit völlig klar wird. Aus ihr lassen sich weisse Kristalle der Zusammensetzung $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot CdJ_2$ isolieren. Die Ausbeute belief sich auf 95% gemäss (Versuch 21):

$$2\ (Me_2N)_3P + CdJ_2 \longrightarrow \left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot CdJ_2. \qquad (49)$$

Die Substanz kann aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden. Sie hat einen Schmp. von 164-167° und zerfliesst an der Luft sehr rasch. Kyroskopische Molgewichtsbestimmungen ergeben das monomere Formelgewicht $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot CdJ_2$.

b) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2\right]_2$

Das Umsetzungsschema entspricht dem des Versuches 21. Die Mischung aus $P(NMe_2)_3$ und CdJ_2 im Molverhältnis 1:1 wird 12 Stunden bei Raumtemperatur ge-

rührt. Das Reaktionsgemisch ist dann noch trüb, wird jedoch beim Erwärmen völlig klar. Beim Abkühlen scheiden sich dann wieder weisse Kristalle aus (Versuch 22). Die Ausbeute, bezogen auf die folgende Gleichung, betrug 98%:

$$2\ (Me_2N)_3P\ +\ 2\ CdJ_2 \longrightarrow \left[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2\right]_2. \qquad (50)$$

Die aus Benzol umkristallisierte Substanz zersetzt sich bei 155-157° unter Orangefärbung. Molekulargewichtsbestimmungen ergeben das Formelgewicht $\left[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2\right]_2$. Diese Verbindung ist gegenüber dem $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot CdJ_2$ in Benzol wesentlich schwerer löslich; beide sind in Petroläther unlöslich. Auch das $\left[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2\right]_2$ zerläuft an der Luft ziemlich rasch.

c) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot HgJ_2$

$P(NMe_2)_3$ und HgJ_2 werden im Molverhältnis 2:1 in Analogie zum Versuch 21 zur Reaktion gebracht (Versuch 23). Die Ausbeute betrug 93%, bezogen auf:

$$2\ (Me_2N)_3P\ +\ HgJ_2 \longrightarrow \left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot HgJ_2. \qquad (51)$$

Die Substanz kristallisiert aus Benzol/Petroläther in langen weissen Nadeln vom Schmp. 213-219° unter Zersetzung. Das gefundene Molgewicht entspricht der Formel $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot HgJ_2$.

d) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2\right]_2$

Hier werden $P(NMe_2)_3$ und HgJ_2 im Molverhältnis 1:1 zusammengegeben und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch für 1 Stunde schwach erwärmt. Die rote Farbe des HgJ_2 verschwindet und das Reaktionsgemisch erscheint schwach grünlich. Da der entstehende Komplex in kaltem Benzol nicht löslich ist, kann man ihn direkt aus dem Reaktionsgemisch abfiltrieren (Versuch 24). Die Ausbeute belief sich auf 95%:

$$2\ (Me_2N)_3P\ +\ 2\ HgJ_2 \longrightarrow \left[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2\right]_2. \qquad (52)$$

Der Schmelzpunkt liegt beim raschen Erhitzen im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 235-238°, wobei Orangefärbung auftritt.

Auf Grund der Unlöslichkeit in Benzol kann im Vergleich zu den beschriebenen CdJ_2-Komplexen und aus den Betrachtungen von Seite 32f. auf das oben formulierte doppelte Molekulargewicht geschlossen werden.

e) Die Verbindung $[PhP(NMe_2)_2]_2 \cdot HgJ_2$

Die Komponenten $PhP(NMe_2)_2$ und HgJ_2 werden entsprechend dem Versuch 21 im Molverhältnis 2:1 in Benzol vereinigt. Es entstent in 97proz. Ausbeute ein sehr voluminöses, weisses Pulver (Versuch 25):

$$2\ PhP(NMe_2)_2 + HgJ_2 \longrightarrow [PhP(NMe_2)_2]_2 \cdot HgJ_2 \qquad (53)$$

Die aus Benzol umkristallisierte Substanz schmilzt bei 186-190° unter leichter Zersetzung. Die Molgewichtsbestimmung bestätigt das einfache Formelgewicht $[PhP(NMe_2)_2]_2 \cdot HgJ_2$.

f) Die Verbindung $[PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2]_2$

Die Durchführung des Experiments entspricht Versuch 21. Man lässt die im Molverhältnis 1:1 zusammengegebenen Verbindungen $PhP(NMe_2)_2$ und HgJ_2 hier jedoch 6 Stunden bei Raumtemperatur rühren und erwärmt dann kurze Zeit schwach (Versuch 26). Dieses lange Rühren bei Raumtemperatur ist wichtig, da man beim zu raschen Erwärmen eine grössere Menge in Benzol löslicher Produkte erhält. Bei diesem Versuch fielen in 92proz. Ausbeute schwach gelbliche Kristalle an:

$$2\ PhP(NMe_2)_2 + 2\ HgJ_2 \longrightarrow [PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2]_2. \qquad (54)$$

Diese schmelzen bei 210-215° im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Gelbfärbung.

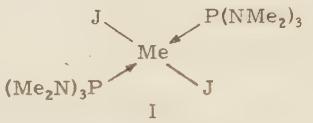
Die Substanz ist in kaltem Benzol nicht löslich und dürfte wie das $[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2]_2$ und $[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2]_2$ das Formelgewicht $[PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2]_2$ haben.

Die CdJ_2-Komplexe zerlaufen verhältnismässig rasch an Luft, während die HgJ_2-Komplexe wesentlich stabiler sind. Letztere zerfliessen jedoch an der Luft nach längerer Zeit ebenfalls.

g) Strukturmöglichkeiten der beschriebenen Komplexe

Bei den Verbindungen 3 a-f) fallen zunächst die grossen Schmelzpunktsbereiche auf, die sich auch nach Züchtung langer Kristalle nicht verkleinern. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre die bei höheren Temperaturen eintretende Zersetzung der Komplexe. Es soll jedoch noch die Deutungsmöglichkeit über stereoisomere Strukturen berücksichtigt werden.

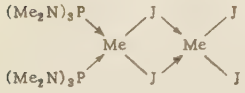
Bei den Komplexen $[(Me_2N)_3P]_2 \cdot CdJ_2$, $[(Me_2N)_3P]_2 \cdot HgJ_2$ und $[PhP(NMe_2)_2]_2 \cdot HgJ_2$ ist eine Tetraederstruktur:



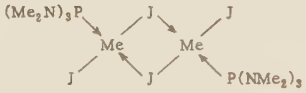
I (Me = Cd^{II} und Hg^{II})

möglich, die keine Isomeren erwarten lässt. Vergleiche dazu geben Untersuchungen am $K_2Cd(CN)_4$ [81] und $(H_3N)_2ZnCl_2$ [83].

Bei den Komplexen $[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2]_2$, $[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2]_2$ und $[PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2]_2$ sind bei Tetraedersymmetrie folgende Isomeriemöglichkeiten wahrscheinlich:



II



III

IV

Davon ist die Struktur III bei Raumtemperatur die energetisch günstigste. Das Metall-Ion zeigt mit 4 Gruppen über trans-symmetrische Brückenbindungen einen tetraedrischen Aufbau, was auch aus Untersuchungen von F. G. MANN [74,78] hervorgeht. Dieser konnte bei der Verbindung $(Pr_3P)_2(HgJ_2)_2$ zwei verschiedenfarbige Kristallarten mit differierenden Schmelzpunkten isolieren. Die Zuordnung zu verschiedenen Strukturen gelang jedoch nicht. Bei kristallographischen Untersuchungen wurde immer ein Symmetriezentrum festgestellt, was auf die trans-Konfiguration III hindeutet.

Kristalluntersuchungen sind an unseren Komplexen nicht durchgeführt worden. Wir können jedoch annehmen, dass für die 2:1-(P:Metallsalz)-Verbindungen die Struktur I und für die 2:2-(P:Metallsalz)-Komplexe die Struktur III die richtige ist. Auf Grund der grossen Schmelzpunktsbereiche sind jedoch Anteile an den anderen Strukturmöglichkeiten nicht auszuschliessen.

II) Reaktionen an Dimethylamino-halogeno-phosphanen $(Me_2N)_{3-n}PX_n$

1) Darstellung der Verbindungen $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ (n = 1, 2; X = Cl, Br)

Zur Substitution der Halogenatome durch die Dimethylamino-Gruppe in den Halogeno-phosphanen PX_3 (X = Cl und Br), werden am einfachsten 2 Mol des

Amins je Mol des auszutauschenden Halogens in einem inerten Lösungsmittel wie Äther oder Petroläther zur Reaktion gebracht. Diese Substitution lässt sich durch Einwirkung von Halogenwasserstoff (HX) rückgängig machen:

$$\rangle P{-}X \quad \underset{-\ Me_2NH\cdot HX,\ +\ 2\ HX}{\overset{+\ 2\ Me_2NH,\ -\ Me_2NH\cdot HX}{\rightleftharpoons}} \quad \rangle P{-}NMe_2. \tag{55}$$

Eine neue Synthesemöglichkeit für Amino-halogeno-phosphane wären Komproportionierungsreaktionen gemäss:

$$2\ P(NR_2)_3 + PX_3 \longrightarrow 3\ (R_2N)_2PX \quad \text{bzw.} \tag{56}$$

$$P(NR_2)_3 + 2\ PX_3 \longrightarrow 3\ R_2NPX_2. \tag{57}$$

Um Vorraussagen für solche Umsetzungen zu treffen, ist eine Betrachtung der Stabilitätsverhältnisse verschiedener Phosphane zweckmässig.

a) Die Stabilität verschiedener Phosphane und Halogeno-phosphane

Disproportionierungs- und Komproportionierungserscheinungen in der Reihe der Phosphanderivate sind nur in einigen Fällen bekannt. Folgende Beispiele seien angeführt:

Das Triphenyl-phosphan Ph_3P komproportioniert auch beim Erhitzen nicht mit Trichloro-phosphan PCl_3 [39], während beim Phenyl-dichloro-phosphan $PhPCl_2$ bei 300° oder im Einschlussrohr eine Disproportionierung erzwungen werden kann [24,84]:

$$2\ PhPCl_2 \rightleftharpoons Ph_2PCl + PCl_3. \tag{58}$$

Erhitzt man Trifluoromethyl-dijodo-phosphan CF_3PJ_2 für 48 Stunden auf 240°, so tritt ebenfalls eine Disproportionierung nach folgender Gleichung ein [85]:

$$2\ CF_3PJ_2 \rightleftharpoons (CF_3)_2PJ + PJ_3. \tag{59}$$

Die Organyloxo-dihalogeno-phosphane $ROPX_2$ sind gegen Hitze sehr beständig, was besonders für die Chloride gilt [19]. Die Diorganyloxo-halogeno-phosphane $(RO)_2PX$ disproportionieren sich in der Hitze in Richtung der Organyloxo-dihalogeno-phosphane $ROPX_2$ und Triorganyloxo-phosphane $P(OR)_3$. Gleichzeitig soll sich eine geringe Menge roten Phosphors bilden. Triorganyloxo-phosphane $P(OR)_3$ komproportionieren sich mit Trichloro-phosphan PCl_3 in der aliphati-

schen Reihe bei 50° und in der aromatischen bei 150° zu den entsprechenden primären bzw. sekundären Organyloxo-halogeno-phosphanen $(RO)_{3-n}PCl_n$ (n = 1 und 2). Durch die Wahl der Molverhältnisse können die verschiedenen Komproportionierungsprodukte erhalten werden [86]. Der Austausch von Chlor- und RO-Liganden bei der Umsetzung von PCl_3 mit $P(OÄt)_3$ und $P(OPh)_3$ wurde auf Grund kernmagnetischer Resonanzspektren nachgewiesen [87].

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Tendenz, zu komproportionieren, mit der Labilität der am dreibindigen Phosphor gebundenen Liganden zunimmt. Die Stabilität gegenüber Wärme, d.h. die Beständigkeit gegenüber Disproportionierungsreaktionen nimmt vom Jod- zum Chlor-Liganden hin zu. Der Einfluss der Anzahl der Halogen-Liganden auf die Stabilität des Phosphans hängt von der Art der übrigen Liganden am dreibindigen Phosphor ab.

b) Das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$

α) Darstellung aus Trichloro-phosphan PCl_3 und Dimethylamin

Das Verfahren entspricht der Darstellung des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$ aus Trichloro-phosphan PCl_3 und Dimethylamin (S. 108f.). Hier müssen lediglich die äquivalenten Molverhältnisse nach folgender Gleichung eingehalten werden (Versuch 27):

$$4\ Me_2NH + PCl_3 \longrightarrow (Me_2N)_2PCl + 2\ Me_2NH \cdot HCl. \qquad (60)$$

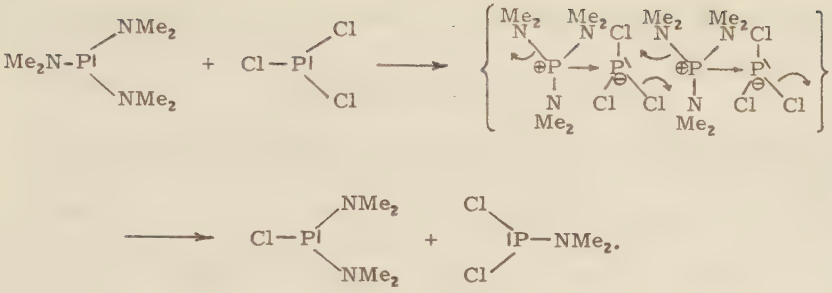
Die in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindung wird so in guten Ausbeuten erhalten.

β) Darstellung durch Komproportionierung von $P(NMe_2)_3$ und PCl_3

Mit einer nicht vorauszusehenden Leichtigkeit reagiert das $P(NMe_2)_3$ mit PCl_3 nach folgendem Reaktionsschema (Versuch 28):

$$2\ P(NMe_2)_3 + PCl_3 \longrightarrow 3\ (Me_2N)_2PCl. \qquad (61)$$

Das PCl_3 wird dem $P(NMe_2)_3$ langsam zugetropft, wobei die Komproportionierung in stark exothermer Reaktion stattfindet. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man das Reaktionsgemisch noch ca. 20 Minuten. Daraufhin wird das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum rein erhalten. Die Ausbeute belief sich auf 90% der Theorie.



Das gebildete Me_2NPCl_2 reagiert dann mit weiterem $P(NMe_2)_3$ analog zum $(Me_2N)_2PCl$ weiter.

γ) Eigenschaften

Das $(Me_2N)_2PCl$ ist äusserst luftempfindlich und kann sich nach längerer Berührung mit Luft von selbst entzünden. Es siedet bei 29°/1 Torr und schmilzt bei -33°. Ein hervorstechendes Merkmal ist seine brisante Reaktionsweise mit Wasser. Es reagiert mit diesem unter Feuererscheinung und dicken Rauchwolken.

c) Das Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2

Der Syntheseweg dieser Verbindung entspricht dem des $(Me_2N)_2PCl$. Die Umsetzung verläuft nach:

$$PCl_3 + 2\ Me_2NH \longrightarrow Me_2NPCl_2 + Me_2NH \cdot HCl, \qquad (63)$$

wenn entsprechende Molverhältnisse eingesetzt werden (Versuch 29).

Das erstmals von A. B. BURG und P. J. SLOTA [38] beschriebene Me_2NPCl_2 ist sehr luftempfindlich. Es hydrolysiert leicht und hat noch den Geruch des PCl_3. Gegenüber Wasser und Alkoholen ist es jedoch etwas reaktiver als dieses. Sein Siedepunkt wurde zu 148°/726 Torr und sein Schmelzpunkt zu -64° bestimmt. Kohlehydrate wie z. B. Watte werden unter intensiver Bräunung angegriffen.

d) Das Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$

α) Darstellung aus Tribromo-phosphan PBr_3 und Dimethylamin

Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$ lässt sich aus Me_2NH und PBr_3 nach folgender Gleichung herstellen (Versuch 30):

$$PBr_3 + 4\ Me_2NH \longrightarrow (Me_2N)_2PBr + 2\ Me_2NH \cdot HBr \qquad (64)$$

β) Darstellung aus $P(NMe_2)_3$ und HBr

Die Spaltung der einzelnen P-N-Bindungen im Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ kann selektiv erfolgen. Um zum $(Me_2N)_2PBr$ zu kommen, wurde die Umsetzung mit Bromwasserstoff gemäss:

$$P(NMe_2)_3 + 2\ HBr \longrightarrow (Me_2N)_2PBr + Me_2NH \cdot HBr \qquad (65)$$

durchgeführt (Versuch 31).

γ) Eigenschaften

Die in der Literatur noch nicht beschriebene Substanz siedet bei 29°/0.9 Torr und schmilzt bei -13°. Sie reagiert mit Wasser unter Feuererscheinung, raucht jedoch an der Luft trotz rascher Hydrolyse auffälligerweise nicht, was auf die sofortige Bindung des Bromwasserstoffs durch die Aminogruppen zurückzuführen sein dürfte.

e) Das Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2

Die Synthese gelingt wiederum durch Einwirkung von Dimethylamin auf PBr_3. Werden die Komponenten im entsprechenden Molverhältnis eingesetzt, so entsteht nach:

$$PBr_3 + 2\ Me_2NH \longrightarrow Me_2NPBr_2 + Me_2NH \cdot HBr \qquad (66)$$

das gesuchte Produkt (Versuch 32).

Eine Darstellung der Verbindung durch Komproportionierung von $P(NMe_2)_3$ und PBr_3 entsprechend:

$$P(NMe_2)_3 + 2\ PBr_3 \longrightarrow 3\ Me_2NPBr_2 \qquad (67)$$

wurde unterlassen, da sich das Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2 bei erhöhter Temperatur disproportioniert (Versuch 33):

$$2\ Me_2NPBr_2 \rightleftharpoons (Me_2N)_2PBr + PBr_3. \qquad (68)$$

Das Me_2NPBr_2 ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 26°/0.7 Torr siedet und bei -29° schmilzt. Beim Versetzen mit Wasser setzt sich die Substanz zuerst als

schwerere Schicht ab, reagiert jedoch unter steigender Selbsterwärmung immer heftiger. Gegenüber Alkoholen ist sie reaktionsfähiger als PBr_3. Bei der Einwirkung von Watte verkohlt diese und entzündet sich.

2) Darstellung der Verbindungen $Ph(Me_2N)PCl$, $PhP(NMe_2)_2$ und Ph_2PNMe_2

Organyl-amino-halogeno-phosphane $(R)_x(R_2N)_yPX_{3-(x+y)}$ sind in der Literatur fast unbekannt. Die Herstellung des Phenyl-diäthylamino-chloro-phosphans $Ph(Ät_2N)PCl$ wird durch Umsetzung von 0.5 Mol $PhPCl_2$ und 1 Mol $Ät_2NH$ in 1 Mol Pyridin (Py) und Petroläther erreicht [88]. Zur Prüfung, ob Pyridin bei dieser Reaktion als Lösungsmittel oder als HCl-Akzeptor dient, setzten wir Me_2NPCl_2 und $PhPCl_2$ mit Dimethylamin in Anwesenheit von Pyridin bzw. N-Dimethylanilin im Molverhältnis 1:1:1 um, wobei eine Reaktion nach:

$$Me_2NPCl_2 + Me_2NH + Py \longrightarrow (Me_2N)_2PCl + Py \cdot HCl \qquad (69)$$

erwartet wurde. Die Stöchiometrie der Umsetzung entsprach aber den folgenden Gleichungen:

$$2\,Me_2NPCl_2 + 2\,Me_2NH + 2\,Py \longrightarrow (Me_2N)_2PCl + Me_2NPCl_2 + Me_2NH \cdot HCl + 2\,Py \qquad (70)$$

$$2\,PhPCl_2 + 2\,Me_2NH + 2\,PhNMe_2 \longrightarrow Ph(Me_2N)PCl + PhPCl_2 + Me_2NH \cdot HCl + 2\,PhNMe_2 \text{ +)}. \qquad (71)$$

Das Ergebnis zeigt, dass die verwendeten tert.-Basen Pyridin und N-Dimethylanilin gegenüber dem Dimethylamin zu schwach basisch sind, um das zu eliminierende HCl binden zu können. Daher blieben wir bei unserem alten Schema (Gl. (55)) und setzten zur Aminierung von Phenyl-chloro-phosphanen $Ph_{3-n}PCl_n$ 2 Mol Me_2NH pro Mol zu substituierendes Chlor in Äther als Lösungsmittel ein.

a) Das Phenyl-dimethylamino-chloro-phosphan $Ph(Me_2N)PCl$

Die Synthese erfolgt durch Einleiten von 2 Mol Dimethylamin in eine eisgekühlte Lösung von 1 Mol $PhPCl_2$ in Äther (Versuch 34):

$$PhPCl_2 + 2\,Me_2NH \longrightarrow Ph(Me_2N)PCl + Me_2NH \cdot HCl. \qquad (72)$$

+) Eine eingehende Versuchsbeschreibung erübrigt sich in diesen Fällen, da der Reaktionsverlauf den Gleichungen (63) und (72) entspricht.

Die Ausbeute betrug 75% der Theorie. Der Sdp. liegt bei 79°/2,5 Torr. Das Molgewicht entspricht der Formel $Ph(Me_2N)PCl$.

Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft unter Ausscheidung von weissen Festkörpern rasch hydrolysiert. Das charakteristische Merkmal dieser Substanz ist der an der Luft auftretende äusserst üble Geruch.

b) Das Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$

Die Darstellung folgt dem obigen Schema (Versuch 35):

$$Ph(Me_2N)PCl + 2\ Me_2NH \longrightarrow PhP(NMe_2)_2 + Me_2NH \cdot HCl. \qquad (73)$$

Die Ausbeute betrug hier 52%. Sie konnte auch nach einem erneuten Ansatz nicht verbessert werden. Die Verbindung siedet bei 80°/3 Torr und hydrolysiert wesentlich langsamer als $Ph(Me_2N)PCl$.

c) Das Diphenyl-dimethylamino-phosphan Ph_2PNMe_2

Auch hier wird das Chlor im Ph_2PCl durch Einwirkung von 2 Mol Dimethylamin in ätherischer Lösung substituiert (Versuch 36):

$$Ph_2PCl + 2\ Me_2NH \longrightarrow Ph_2PNMe_2 + Me_2NH \cdot HCl. \qquad (74)$$

Die Ausbeute betrug 64% der Theorie. Der Sdp. unter 2 Torr liegt bei 112°. Die Verbindung wird als farbloses Öl erhalten und bleibt bei Raumtemperatur längere Zeit flüssig. Daher kann sie als Flüssigkeit zur Bestimmung des Brechungsindexes und der Dichte verwendet werden. Nach Impfung oder Unterkühlung kristallisiert das Öl durch. Die Substanz schmilzt dann bei 34°. Sie löst sich in Benzol, Äther, Petroläther und Acetonitril. Mit Wasser tritt bei Raumtemperatur langsam Hydrolyse ein.

3) Additionsreaktionen an $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ (n = 1 und 2; X = Cl und Br)

Die Fähigkeit des P(III)-Atoms, Additionsreaktionen einzugehen, ist, wie schon erwähnt, stark vom Liganden abhängig. Während $P(NMe_2)_3$ glatt addiert, sieht man bei den tert.-Organyloxo-phosphanen $P(OR)_3$ schon eine leichte Abnahme der Basizität des dreibindigen Phosphors. Am deutlichsten zeigt sich jedoch die Abhängigkeit vom Liganden beim Vergleich des $P(NMe_2)_3$ mit dem $(F_3C)_3P$. Bei ersterem wird das P(III)-Atom durch die Me_2N-Gruppe negativiert,

während die F_3C-Gruppen einen starken Elektronenentzug ausüben. Der basische Charakter des P-Atoms im $P(NMe_2)_3$ ist im Kapitel I beschrieben. Im Gegensatz dazu reagiert das $(F_3C)_3P$ bis 200° nicht mit CS_2 oder S_8. Auch HgJ_2-Komplexe konnten nicht erhalten werden. Die Umsetzung von $(F_3C)_3P$ mit J_2 ergibt kein $(F_3C)_3PJ_2$. Bei 100° erfolgt vielmehr eine Reaktion nach [85]:

$$(F_3C)_3P + J_2 \rightleftharpoons (F_3C)_2PJ + F_3CJ. \qquad (75)$$

Beim Übergang vom $P(NMe_2)_3$ zu den Dimethylamino-halogeno-phosphanen $(Me_2N)_{3-n}PX_n$, sollte sich daher eine Abnahme der Additionsfähigkeit zeigen.

a) Einwirkung von Brom auf $(Me_2N)_2PBr$ und Me_2NPBr_2

Nachdem sich die Phosphorpentahalogenide PCl_5 und PBr_5 als oft und genau untersuchte Verbindungen nach

$$PX_3 + X_2 \longrightarrow X_3PX_2 \qquad (X = Cl \text{ und } Br) \qquad (76)$$

darstellen lassen [89], war für die Addition von Halogen an $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ keine Schwierigkeit zu erwarten. Es wurden daher nur die Umsetzungen mit Brom untersucht.

α) Die Verbindung $\left[(Me_2N)_2PBr_2\right]^+Br^-$

αα) Darstellung

Zur Darstellung dieser Verbindung vereinigt man $(Me_2N)_2PBr$ mit Brom in einem indifferenten Lösungsmittel. Unter spontaner Entfärbung des Halogens fällt das Bis(dimethylamino)-dibromo-phosphoniumbromid $\left[(Me_2N)_2PBr_2\right]^+Br^-$ in Form eines leicht gelblichen Niederschlags aus (Versuch 37). Die Umsetzung wird durch die Reaktionsgleichung

$$(Me_2N)_2PBr + Br_2 \longrightarrow \left[(Me_2N)_2PBr_2\right]^+Br^- \qquad (77)$$

ausgedrückt.

ββ) Eigenschaften

Durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther wird die Substanz in Form weisser Kristalle erhalten, die sich im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Stickstoff bei 207° zersetzen. Das $\left[(Me_2N)_2PBr_2\right]^+Br^-$ löst sich gut in Chloroform,

Acetonitril und Nitrobenzol, schlecht in CCl_4 und Aceton. Unlöslich ist die Verbindung in Äther und Petroläther. Mit Alkoholen tritt Alkoholyse ein. An der Luft hydrolysiert die Substanz ziemlich rasch. Der Versuch einer HV-Sublimation lieferte kein reines Produkt. Bei 115° Badtemperatur findet zwar eine Sublimation statt; infolge Zersetzung ist die Substanz jedoch uneinheitlich. Der Verbindung wird sicherlich die Struktur eines Bis(dimethylamino)-dibromo-phosphoniumbromids $[(Me_2N)_2PBr_2]^+Br^-$ mehr gerecht, als die eines Bis(dimethylamino)-phosphor(V)-tribromids $(Me_2N)_2PBr_3$. Hierfür sprechen der hohe Zersetzungspunkt und die Löslichkeitseigenschaften.

β) Die Verbindung $[(Me_2NPBr_3]^+Br^-$

αα) Darstellung

Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2 wird in Petroläther vorgelegt und mit Brom in demselben Lösungsmittel umgesetzt. An der Eintropfstelle fällt sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag aus. Während der Umsetzung gemäss

$$Me_2NPBr_2 + Br_2 \longrightarrow [Me_2NPBr_3]^+Br^- \qquad (78)$$

erwärmt sich das Reaktionsgemisch (Versuch 38). Gegen Ende der Reaktion lagert nicht nur das Me_2NPBr_2, sondern auch das $[Me_2NPBr_3]^+Br^-$ weiteres Brom an. Ein ähnliches Verhalten zeigt schon Phosphorpentabromid, das in exothermer Reaktion Brom anzulagern vermag [90]. Das Reaktionsprodukt färbt sich dabei intensiver orangerot.

ββ) Eigenschaften

Das $[Me_2NPBr_3]^+Br^-$ lässt sich aus Äthylbromid umkristallisieren und im HV bei einer Badtemperatur von 65° sublimieren. Das gepulverte Produkt der Sublimation sieht hellorange, das aus Äthylbromid umkristallisierte hellgelb aus. Die durch Sublimation gereinigte Substanz zersetzt sich im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 114-116°. Die Verbindung raucht an der Luft. Sie löst sich schlecht in Benzol, Chloroform, CCl_4, Äthyl- und Butylbromid, Äther sowie CS_2. Beim Lösen z.B. in Benzol tritt die rote Farbe des Broms auf, die beim Erwärmen intensiver beim Abkühlen wieder schwächer wird. Diesem Phänomen entspricht die reversible Umkehrung der Bildungsreaktion. Eine entsprechende Dissoziation zeigt Phosphorpentabromid in Lösungen [91].

b) Einwirkung von MeJ auf $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ (n = 1 und 2)

Nach dem grundsätzlichen Bericht über die Einwirkung von Alkylhalogeniden, normalerweise Alkyljodiden auf Phosphane in Abhängigkeit von ihren Liganden im Kapitel I, S. 14f. sollen hier nur kurz die gegenüber Additionsreaktionen reaktionsträgsten Phosphane besprochen werden. Zu diesen gehören die Trihalogeno-phosphane PX_3. So reagieren Trichloro-phosphan PCl_3 und Tribromo-phosphan PBr_3 mit Alkyljodiden RJ bei einer Temperatur von ca. 200° recht wenig übersichtlich. Man beobachtet hier Spaltungen und Disproportionierungen. Die entstehenden Produkte sind Dialkyl-halogeno-phosphane R_2PX, Alkyl-dihalogeno-phosphane RPX_2, tertiäre Phosphane R_3P und quartäre Salze [92]. Etwas einfacher verläuft die Umsetzung von Diphenyl-chloro-phosphan Ph_2PCl mit Benzylchlorid R' Cl +) im Einschlussrohr bei 180° [34]:

$$Ph_2PCl + R'Cl \longrightarrow Ph_2(R')PCl_2. \qquad (79)$$

Eine entsprechende Umsetzung von Ph_2PCl mit Benzylbromid bei 100° im Einschlussrohr ist ebenfalls bekannt [93].

Für die Addition von MeJ an $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ wären daher energische Reaktionsbedingungen angebracht.

α) Die Verbindung $(Me_2N)_2PCl \cdot MeJ$

αα) Darstellung

Während $P(NMe_2)_3$ mit MeJ explosionsartig reagiert, tritt bei der Umsetzung von $(Me_2N)_2PCl$ mit Methyljodid zunächst keine Reaktion ein. Lässt man jedoch die beiden Komponenten in einem abgeschlossenen System 4 Tage bei +15° stehen, so bildet sich ein rötlich-brauner Niederschlag, dessen Menge einer 80proz. Umsetzung nach folgender Gleichung entsprach (Versuch 39):

$$(Me_2N)_2PCl + MeJ \longrightarrow (Me_2N)_2PCl \cdot MeJ. \qquad (80)$$

Die geringen Mengen des rötlich-braunen Zersetzungsproduktes können durch ihre Unlöslichkeit in Chloroform vom löslichen Produkt abgetrennt werden.

+) Diese erhöhte Reaktionsbereitschaft des Benzylhalogenids dürfte auf eine Resonanzstabilisierung des Benzylkations zurückzuführen sein.

ββ) Eigenschaften

Die Substanz der Zusammensetzung $(Me_2N)_2PCl \cdot MeJ$ kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Chloroform/Äther oder Acetonitril/Äther in Form weisser Kristalle erhalten werden. Diese ähneln in ihren Eigenschaften den bereits beschriebenen Dimethylamino-phosphoniumhalogeniden. So färbt sich die Substanz an der Luft gelb und zerfliesst etwas, was dem Verhalten des $\left[(Me_2N)_3PJ\right]^+J^-$ (Gelbfärbung) und $\left[(Me_2N)_3PCl\right]^+Cl^-$ (Zerfliessen) unter analogen Bedingungen entspricht. Durch diese Mischeigenschaften wird auch der ungenaue Schmelzpunkt verständlich. So tritt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 120-130° eine intensivere Gelbfärbung auf. Unter Sintern beginnt bei 180° die Verkohlung. Bei 210-220° ist die Substanz völlig schwarz. Bei 250° beginnt die schwarze Masse zu zerfliessen, wobei sich bei 280° eine farblose Flüssigkeit an der Oberfläche des Kapillarröhrchens abscheidet.

Auf Grund des Umsetzungsergebnisses und der Analysen, die hier jedoch trotz sorgfältiger Reinigung der Substanz die übliche Fehlergrenze überschreiten, lässt sich sagen, dass die oben formulierte Substanz vorliegt. Die Frage nach der Struktur, ob z.B. das Chlor- oder das Jodatom am Phosphor gebunden ist, kann nur durch die Überlegung beantwortet werden, dass das Chlor als elektrophilster Bestandteil als Cl^--Ion vorliegt. Darauf gründet sich die Formulierung $\left[(Me_2N)_2(Me)PJ\right]^+Cl^-$. Vielleicht ist aber auch eine Umlagerung gemäss

$$2\left[(Me_2N)_2(Me)PJ\right]^+Cl^- \longrightarrow \left[(Me_2N)_2(Me)PJ\right]^+J^- + \left[(Me_2N)_2(Me)PCl\right]^+Cl^- \quad (81)$$

eingetreten und es liegt das entsprechende Gemisch vor, was auf Grund der oben angeführten chemischen Eigenschaften nicht unwahrscheinlich ist.

Der Salzcharakter der Substanz steht nach vergleichenden Betrachtungen mit den Dimethylamino-phosphoniumhalogeniden ausser Zweifel.

β) Umsetzung von MeJ mit Me_2NPCl_2

War bei der Einwirkung von Methyljodid auf $P(NMe_2)_3$ und $(Me_2N)_2PCl$ schon ein gewaltiger Abfall in der Reaktivität zu erkennen, so war nach der weiteren Substitution eines Dimethylamino-Liganden durch ein Chloratom bei Raumtemperatur keine Reaktion mehr zu erwarten. Nach dem Zusammengeben von MeJ und Me_2NPCl_2 konnte in der Tat auch nach 14tägigem Stehen bei 20° keine Umsetzung beobachtet werden.

c) Reagieren PCl_3, $(Me_2N)_2PCl$ und Me_2NPCl_2 mit Triäthylamin?

In der Literatur wird von W. R. TROST [94] eine Umsetzung von Trichlorophosphan PCl_3 mit Triäthylamin beschrieben. Das über KOH getrocknete und fraktioniert destillierte Triäthylamin wurde in einer HV-Apparatur bei -78° auf PCl_3 kondensiert, wobei pro Mol PCl_3 3 Mol Triäthylamin aufgenommen werden sollen. Analysen des anfallenden weissen, festen Produktes werden nicht angegeben. Im Gegensatz zu diesem Befund erhielten R. R. HOLMES und C. F. BERTRAND [95] bei der gleichen Umsetzung unter gleichen Bedingungen bei -78 bis 0° kein Reaktionsprodukt. Das Triäthylamin wurde in dieser Arbeit zur Beseitigung von primären und sekundären Aminen mit P_4O_{10} behandelt.

Wir setzten über KOH getrocknetes und fraktioniert destilliertes Triäthylamin mit $(Me_2N)_2PCl$, Me_2NPCl_2 und PCl_3 bei Raumtemperatur in Substanz und in ätherischer Lösung um und erhielten unabhängig von der Art des verwendeten Chloro-phosphans, in Bezug auf das eingesetzte Triäthylamin, stets die gleiche Menge einer weissen, kristallinen Substanz. Alle Untersuchungen wurden in einer inerten Gasatmosphäre durchgeführt. Die ausgefallene Verbindung entsprach nach der üblichen Aufarbeitung analytisch einem Triäthylamin-hydrochlorid (gef.: 25.3% Cl, theor.: 25.57% Cl).

Das eingesetzte Triäthylamin enthielt also offensichtlich noch Diäthylamin, weshalb das tertiäre Amin ½ Stunde mit P_4O_{10} unter Rückfluss gekocht und über eine 30 cm lange Kolonne fraktioniert destilliert wurde. Die Mittelfraktion davon kam zur Weiterreaktion. Beim Umsetzen dieses Triäthylamins mit $(Me_2N)_2PCl$, Me_2NPCl_2 und PCl_3 bildete sich bei keiner der Substanzen ein Niederschlag. Es wurde höchstens eine leichte Trübung bemerkt, die auf eine geringfügige Hydrolyse zurückzuführen ist (Versuch 40). Das Triäthylamin wurde bei allen Umsetzungen in der vierfach äquivalenten Menge eingesetzt.

Diese Ergebnisse bestätigen die Befunde von R. R. HOLMES und C. F. BERTRAND. Die Autoren räumen den Arbeiten R. TROSTS die Möglichkeit ein, dass Spuren von Verunreinigungen vielleicht eine Anlagerung von Triäthylamin an PCl_3 katalysieren. Für uns ging es hauptsächlich um die Frage, ob $(Me_2N)_2PCl$ und Me_2NPCl_2 Triäthylamin anlagern. Dies ist unter den angegebenen Bedingungen nicht der Fall.

In diesem Zusammenhang sei noch angeführt, dass J. E. GRIFFITHS und A. B. BURG das bei -78° instabile Addukt $F_3P \cdot NMe_3$ erwähnen [108].

d) Einwirkung von Diboran auf $(Me_2N)_2PCl$ und Me_2NPCl_2

Die Addition der BH_3-Gruppe an $(Me_2N)_2PCl$ und Me_2NPCl_2 wurde laut der Gleichung:

$$(Me_2N)_{3-n}PCl_n + \tfrac{1}{2}\,(BH_3)_2 \longrightarrow (Me_2N)_{3-n}PCl_n \cdot BH_3 \qquad (n = 1 \text{ und } 2) \qquad (82)$$

in Äther durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden im Abschnitt III. Seite 52f. und 53f. beschrieben.

4) Substitutionsreaktionen an $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ (n = 1 und 2)

a) Einwirkung von n-Butyllithium

Die Substitution des Halogens in Trihalogeno-phosphanen PX_3 gegen einen Organylrest R geht recht gut mit metallorganischen Verbindungen. Zu erwähnen sind hier die Organylverbindungen des Quecksilbers [97], Bleis [98], Cadmiums [99] und Zinks [100]. In grossem Umfang werden auch Grignard-Verbindungen eingesetzt. Für unsere Arbeiten recht interessant ist die Methylierung von Me_2NPCl_2 mittels Methylmagnesium-halogeniden MeMgX:

$$Me_2NPCl_2 + 2\ MeMgX \longrightarrow Me_2PNMe_2 + 2\ Mg(X)Cl. \qquad (83)$$

Diese von A.B.BURG und P.J.SLOTA [38] beschriebene Reaktion wird von K.ISSLEIB und W.SEIDEL [102] am Beispiel des Diäthylamino-dichloro-phosphans $Ät_2NPCl_2$ bestätigt. Die Ausbeuten bei diesen Umsetzungen belaufen sich auf 50-70% d.Theorie, da neben der P-Cl- auch die P-N-Bindung vom Grignard-Reagens angegriffen wird.

Eine den Grignard-Reagenzien entsprechende Reaktionsweise zeigen die lithiumorganischen Verbindungen, die jedoch meistens gegenüber den magnesiumorganischen Substanzen ein grösseres Reaktionsvermögen besitzen. Eine der wenigen in der Literatur beschriebenen Alkylierungsreaktionen von Phosphorhalogeniden mit Lithium-Organylen, wird durch folgende Gleichung wiedergegeben [103]:

$$PhPCl_2 + 2\ LiC_6H_4NH_2 \longrightarrow PhP(C_6H_4NH_2)_2 + 2\ LiCl. \qquad (84)$$

Da die Alkylierungsreaktionen mit Lithium- gegenüber Magnesium-Organylen zwar teurer, jedoch experimentell einfacher durchzuführen sind, wurde ihre Anwendbarkeit auf P-N-Bindungen enthaltende Phosphorhalogenide geprüft.

α) Darstellung von Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan $BuP(NMe_2)_2$

Die Synthese des $BuP(NMe_2)_2$ erfolgt durch langsames Zutropfen einer ätherischen LiBu-Lösung zu einer magnetisch gerührten, auf -70° gekühlten, ätherischen Lösung von $(Me_2N)_2PCl$. Die Ausscheidung des LiCl ist bei tiefen Temperaturen sehr schwach und wird erst beim Auftauen quantitativ (Versuch 41). Die Umsetzung verläuft glatt nach:

$$(Me_2N)_2PCl + LiBu \longrightarrow BuP(NMe_2)_2 + LiCl. \qquad (85)$$

Die Ausbeute der gereinigten Substanz betrug 83% der Theorie. Die Verbindung siedet bei 75°/11 Torr. Sie wird durch Wasser langsam hydrolytisch gespalten. Das Molgewicht entspricht der Formel $BuP(NMe_2)_2$.

β) Darstellung von Dibutyl-dimethylamino-phosphan Bu_2PNMe_2

Die Umsetzung und Aufarbeitung entspricht dem Versuch 41, wobei hier 2 Mol LiBu auf 1 Mol Me_2NPCl_2 eingesetzt werden (Versuch 42):

$$Me_2N\text{-}P(Cl)(Cl) + \begin{matrix}LiBu\\LiBu\end{matrix} \longrightarrow Me_2N\text{-}P(Bu)(Bu) + 2\ LiCl \qquad (86)$$

Die Ausbeute lag bei 80% der Theorie. Der Sdp. liegt bei 51,5°/1,5 Torr. Das Formelgewicht Bu_2PNMe_2 wird auch hier durch die Molekularbestimmung bestätigt.

b) Einwirkung von Silbercyanid

Die Darstellung einer P-CN-Bindung erfolgt auf Grund der Umsetzung von 1 Mol AgCN pro P-Cl-Bindung. So können z.B. Organo-cyano-phosphane $R_{3-n}P(CN)_n$ gemäss

$$R_2PX + AgCN \longrightarrow R_2PCN + AgX \qquad (87)$$

hergestellt werden [104]. Die Einwirkung von AgCN auf PCl_3 nach

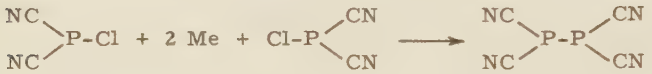
$$PCl_3 + 3\ AgCN \longrightarrow P(CN)_3 + 3\ AgCl \qquad (88)$$

ergibt weisses, festes Tricyano-phosphan $P(CN)_3$, über dessen Struktur noch nichts bekannt ist [106].

Austauschreaktionen sind auch an Pseudohalogeno-phosphanen möglich [107]:

$$P(NCO)_3 + AlCl_3 \longrightarrow PCl_3 + Al(NCO)_3. \qquad (89)$$

Gemischte Pseudohalogeno-halogeno-phosphane, wie z.B. Cyano-chloro-phosphane $(CN)_{3-n}PCl_n$ sind bis jetzt nicht bekannt. Wir versuchten solche darzustellen, um gegebenenfalls auftretende, unterschiedliche Reaktivitäten der P-Cl- und P-CN-Bindung bei Reaktionen auszunützen. Beispielsweise sollte sich ein zu synthetisierendes Dicyano-chloro-phosphan $(CN)_2PCl$ zum Tetracyano-diphosphan $(CN)_2P\text{-}P(CN)_2$ reduzieren lassen:



(90)

α) Das Dimethylamino-dicyano-phosphan $Me_2NP(CN)_2$

αα) Darstellung

2 Mol AgCN und 1 Mol Me_2NPCl_2 werden im Einschlussrohr nach dem Evakuieren 20 Stunden auf 90° erhitzt, wobei sich die Umsetzung gemäss:

$$Me_2NPCl_2 + 2\ AgCN \longrightarrow Me_2NP(CN)_2 + 2\ AgCl \qquad (91)$$

vollzieht. Nach der Aufarbeitung (Versuch 43) durch Auswaschen des Reaktionsgemisches mit Äther, erhielt man die gewünschte Verbindung in 68proz. Ausbeute. Das $Me_2NP(CN)_2$ siedet bei 59°/2 Torr. Das Molgewicht zeigt die monomere Verbindung $Me_2NP(CN)_2$.

Das zur Verwendung gelangende AgCN muss bei diesem und dem im folgenden beschriebenen Versuch sehr rein (weiss) sein. Verunreinigtes, braunes Silbercyanid kann zu heftigen Detonationen des Einschlussrohres führen.

ββ) Eigenschaften

Das Dimethylamino-dicyano-phosphan $Me_2NP(CN)_2$ hydrolysiert an der Luft. Unter Abspaltung von HCN bilden sich dabei gelb-braune Festkörper. Mit Wasser reagiert die Verbindung sehr heftig. Eine ätherische $(BH_3)_2$-Lösung wirkt bei Raumtemperatur unter Ausscheidung von rot-braunen Zersetzungsprodukten ein.

β) Das Bis(dimethylamino)-cyano-phosphan $(Me_2N)_2PCN$

αα) Darstellung

Zur Darstellung von $(Me_2N)_2PCN$ genügt es, 1 Mol $(Me_2N)_2PCl$ mit 1 Mol AgCN 12 Stunden auf 80° zu erhitzen. Die Umsetzung verläuft dabei entsprechend der Gleichung:

$$(Me_2N)_2PCl + AgCN \longrightarrow (Me_2N)_2PCN + AgCl. \qquad (92)$$

Das Produkt lässt sich vom gebildeten "AgCl" im HV in 92proz. Ausbeute herausdestillieren (Versuch 44). Der Sdp. von $(Me_2N)_2PCN$ liegt bei 41°/1 Torr, der Schmp. bei 21-23°. Die Molgewichtsbestimmung zeigt, dass die Verbindung $(Me_2N)_2PCN$ in Benzol monomer vorliegt.

ββ) Eigenschaften

In dem ursprünglichen Reaktionsgemisch bildet das $(Me_2N)_2PCN$ mit AgCl einen Komplex, der in warmem Benzol etwas löslich ist. An der Luft oder nach Zugabe von Wasser scheidet sich aus diesem sofort schwarzes Silber ab. Das Bis(dimethylamino)-cyano-phosphan $(Me_2N)_2PCN$ raucht an der Luft kaum und verfärbt sich nicht. Auf Wasser schwimmt die Verbindung unter langsamer Hydrolyse, wobei die Lösung alkalisch reagiert. Der Schmp. von 21-23° konnte auch nach weiteren Ansätzen und mehrmaliger, fraktionierter Destillation über eine Kolonne nicht schärfer beobachtet werden.

γ) Einwirkung von HCl auf $Me_2NP(CN)_2$

Durch Abspaltung der Me_2N-Gruppe aus $(Me_2N)_{3-n}P(CN)_n$ mittels HCl (vgl. Versuch 17), sollte es möglich sein, die noch unbekannten Cyano-chloro-phosphane $(CN)_{3-n}PCl_n$ zu synthetisieren. Deshalb wurde die Einwirkung von HCl auf Dimethylamino-dicyano-phosphan $Me_2NP(CN)_2$ untersucht.

Zu einer auf -70° gekühlten und magnetisch gerührten, ätherischen Lösung von $Me_2NP(CN)_2$ lässt man eine ätherische HCl-Lösung zutropfen. Pro Mol $Me_2NP(CN)_2$ werden 2 Mol HCl verwendet. Der schön weiss ausfallende Niederschlag enthielt mit 98proz. Ausbeute die Gesamtmenge der zur Reaktion gebrachten Komponenten (Versuch 45):

$$Me_2NP(CN)_2 + 2\ HCl \longrightarrow Me_2NP(CN)_2 \cdot 2\ HCl\ ^{+)}. \qquad (93)$$

Die weissen Kristalle schmelzen zwischen 84 und 100°, was durch wiederholte Versuche bestätigt wurde. Sie reagieren mit Wasser unter Zischen und rauchen schwach an der Luft, wo sie zu einer gelb-braunen Masse zerfliessen.

Wird pro Mol $Me_2NP(CN)_2$ nur 1 Mol HCl eingesetzt, so entspricht das gefundene Ergebnis quantitativ der Gleichung (Versuch 46):

$$2\ Me_2NP(CN)_2 + 2\ HCl \longrightarrow Me_2NP(CN)_2 \cdot 2\ HCl + Me_2NP(CN)_2. \qquad (94)$$

δ) Umsetzung von AgCN mit PBr_3 im Molverhältnis 2:1

Um ein Dicyano-bromo-phosphan $(CN)_2PBr$ herzustellen, wurden 2 Mol AgCN und 1 Mol PBr_3 in einem Einschlussrohr unter Eiskühlung gründlich vermischt, bei -190° eingefroren und nach dem Evakuieren auf HV, 4 Stunden auf 65° erhitzt. Die Aufarbeitung nach dem üblichen Schema (Versuch 47) ergab AgBr, Tricyano-phosphan $P(CN)_3$ und Tribromo-phosphan PBr_3 gemäss der Gleichung:

$$6\ AgCN + 3\ PBr_3 \longrightarrow 2\ P(CN)_3 + PBr_3 + 6\ AgBr. \qquad (95)$$

Da bei dieser Reaktion $P(CN)_3$ und PBr_3 nebeneinander beständig sind, kann eine Komproportionierung nach:

$$2\ P(CN)_3 + PBr_3 \longrightarrow 3\ (CN)_2PBr \qquad (96)$$

ausgeschlossen werden.

c) Einwirkung von Lithiumboranat

Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ und Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 wurden in ätherischer Lösung mit $LiBH_4$ zur Reaktion gebracht. Über die Ergebnisse dieser Umsetzungen wird auf Seite 51f. berichtet.

+) Mögliche Strukturen für diese Verbindung wären z.B.:

III) Umsetzungen von Phosphanderivaten mit Borverbindungen

Die besondere Reaktionsfähigkeit der Borverbindungen BX_3, beruht auf dem Elektronensextet des Boratoms. Der dadurch bedingte Elektronenmangel kann durch eine Reaktion mit dem freien Elektronenpaar dreibindiger Verbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe beseitigt werden [109]. Auf Grund der Basizitätsabnahme homologer Verbindungen von N, P, As und Sb, nimmt die Stabilität der Bor-Addukte in dieser Richtung ab [110]. So ist z.B. ein $H_3N \cdot BH_3$ [111] stabil, die elementhomologe P-Verbindung $H_3P \cdot BH_3$ [112] instabil, während ein Arsan-boran $H_3As \cdot BH_3$ oder Stiban-boran $H_3Sb \cdot BH_3$ nicht existiert, wobei sogar selbst die Diphenylderivate Ph_2AsH und Ph_2SbH in Äther kein BH_3 zu addieren vermögen [113]. Auch in der Reihe der methylierten Verbindungen, dem $Me_3N \cdot BH_3$ [114], $Me_3P \cdot BH_3$ [115] und $Me_3As \cdot BH_3$ [116] nimmt die Stabilität in dieser Richtung ab. Das $Me_3Sb \cdot BH_3$ ist instabil.

Die Festigkeit der hier zu behandelnden P→B-Bindung ist von den sowohl am Phosphor wie auch am Bor sitzenden Liganden abhängig. Darauf wird in den einzelnen Abschnitten eingegangen werden, wozu ein Zitat R.S. MULLIKENS [117] vorweggenommen sei:

"However, it must be kept in mind that the strength of a Lewis-acid is not quite a unique absolute quantity, but depends appreciably on specific features of its interaction with the base with which it is paired".

1) Das Tris(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$

Enthalten die Phosphane elektronegative Liganden, so sind die entsprechenden Phosphan-borane instabil. In diesem Zusammenhang seien die labilen Trifluormethyl-phosphan-borane [118] $(CF_3)_{3-n}PH_n \cdot BH_3$ und das mit ähnlichen Eigenschaften versehene, aus den Komponenten unter Druck hergestellte $F_3P \cdot BH_3$ [119] erwähnt. Enthält das tert.- Phosphan Alkoxo-Gruppen als Substituenten, so entstehen die sich erst oberhalb von 140° zersetzenden Alkoxo-phosphan-borane $(RO)_3P \cdot BH_3$ [120].

Den Grundkörper der tert.-Amin-phosphan-borane, das Triamino-phosphan-boran $(H_2N)_3P \cdot BH_3$ stellten G. KODAMA und R. W. PARRY [121] nach

$$F_3P \cdot BH_3 + 6\ NH_3 \longrightarrow (H_2N)_3P \cdot BH_3 + 3\ NH_3 \cdot HF \qquad (97)$$

her. Die Verbindung ist eine weisse, kristalline, an trockener Luft stabile Substanz.

Setzt man $P(NMe_2)_3$ mit überschüssigem Diboran in Äther um, so werden nach Abzug des Lösungsmittels schöne, weisse nach Kampfer riechende Kristalle erhalten, die entsprechend der Reaktionsgleichung

$$2\ P(NMe_2)_3 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ (Me_2N)_3P \cdot BH_3 \qquad (98)$$

in 98proz. Ausbeute als Tris(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ anfielen (Versuch 48). Die durch Destillation gereinigte Substanz schmilzt bei 31.5°. Sie löst sich in Benzol, Äther, $CHCl_3$ sowie Eisessig und schwimmt auf Wasser. Die Verbindung ist ausserordentlich stabil. Ihre pyrolytische Zersetzung im Einschlussrohr wird auf Seite 60f. beschrieben.

Unabhängig von der vorliegenden Arbeit und etwa gleichzeitig wurde das $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ von T. REETZ und B. KATLAFSKY [122] hergestellt. Die Ergebnisse dieses Versuches wurden dabei bestätigt.

2) Das Bis(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$

Substituiert man in tert.-Phosphan-boranen $Y_3P \cdot BH_3$ den Liganden Y durch ein H-Atom, so nimmt die Stabilität des Adduktes ab. Bei den Methyl-phosphan-boranen $Me_nPH_{3-n} \cdot BH_3$ [115] ist z. B. das $Me_3P \cdot BH_3$ bei 200° noch stabil, während sich das $Me_2PH \cdot BH_3$ ab 150° und das $MePH_2 \cdot BH_3$ ab 100° zersetzt. Der Grundkörper dieser Reihe, das $H_3P \cdot BH_3$ [112] dissoziiert schon bei tieferen Temperaturen in die Komponenten. Analog sinkt die Beständigkeit in Richtung $(MeO)_3P \cdot BH_3$ [120,124] $(MeO)_2PH \cdot BH_3$ und $MeOPH_2 \cdot BH_3$ [125].

Die Darstellung von Phosphan-boranen $Y_{3-n}PH_n \cdot BH_3$ kann durch direkte Umsetzung von Diboran mit der Lewis-Base $Y_{3-n}PH_n$ erfolgen oder durch primäre Hydrierung einer P-Hal-Bindung mittels Lithiumboranat, wobei sowohl Phosphan wie $(BH_3)_2$ entstehen, die miteinander zum Addukt reagieren. Ein Beispiel sei die Darstellung des Phenyl-phosphan-borans $PhPH_2 \cdot BH_3$ [126]:

$$PhPCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow PhPH_2 \cdot BH_3 + 2\ LiCl + \tfrac{1}{2}\ (BH_3)_2. \qquad (99)$$

Geht man vom $P(NMe_2)_3$ zum $(Me_2N)_2PCl$ über und setzt dies mit ätherischer Lithiumboranat-Lösung um, so erhält man nach

$$(Me_2N)_2PCl + LiBH_4 \longrightarrow (Me_2N)_2PH \cdot BH_3 + LiCl \qquad (100)$$

das Bis(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$. Die Umsetzung erfolgt durch Zutropfen von ätherischer $(Me_2N)_2PCl$ zu einer auf -40° gekühlten $LiBH_4$-

Lösung, wobei die Reaktion bei -25° zu Ende geführt wird. Der Kolbeninhalt ist dann gelb-grünlich (Versuch 49). Bei Raumtemperatur färbt er sich allmählich braun. Die Ausbeute an $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ lag bei 89%. Der Siedepunkt im HV beträgt 46-47° und der Schmp. 24-25°. Die schön weisse Verbindung wird bei Raumtemperatur braun-schwarz. Thermische Zersetzungsreaktionen dieser Substanz werden auf Seite 62f. beschrieben.

3) Einwirkung von Lithiumboranat auf Me_2NPCl_2

Lässt man ätherisches Me_2NPCl_2 zu $LiBH_4$ in Äther bei -25° tropfen, so trübt sich das Reaktionsgemisch nur schwach +). Ab -5° beginnt sich Wasserstoff zu entwickeln und die Abscheidung von Festprodukten wird merklich. Bei der Umsetzung entsteht keine wesentliche Menge an Diboran. Die bei Raumtemperatur abreagierte Lösung wird vom Festkörper abdekantiert und dieser in Gegenwart von Benzol unter Rückfluss erhitzt, wobei eine weitere Wasserstoffentwicklung einsetzt. Nach deren Abklingen lässt sich aus der ätherischen und benzolischen Lösung N-Dimethyl-borazan $Me_2NH \cdot BH_3$ (Schmp. 37°) isolieren. Der zurückbleibende, leicht gelblich-grüne Festkörper ist in Pyridin, $CHCl_3$, Benzol und Äther unlöslich. Er reagiert mit Wasser unter schwacher Wasserstoffentwicklung, die sich beim Erhitzen verstärkt. Die Elementaranalyse entspricht der Summenformel HPBH + 2 LiCl (Versuch 50).

Es ist anzunehmen, dass auch bei diesem Versuch, zuerst die übliche Reduktion mit anschliessender Lewis-Säure-Basen-Reaktion eingetreten ist (Gl. (101)). Ein möglicherweise auftretendes $Me_2NPH_2 \cdot BH_3$ dürfte bei der Betrachtung der grossen Stabilitätsverminderung vom $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ zum $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ sehr instabil sein.

Auf Grund der Stoffbilanz der Umsetzung lassen sich die folgenden Reaktionsgleichungen aufstellen:

$$Me_2NPCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow Me_2NPH_2 \cdot BH_3 + 2\ LiCl + BH_3 \qquad (101)$$

$$Me_2NPH_2 \cdot BH_3 + BH_3 \longrightarrow Me_2NH \cdot BH_3 + H_2 + HPBH \qquad (102)$$

$$Me_2NPCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow Me_2NH \cdot BH_3 + H_2 + HPBH + 2\ LiCl\ ^{++}). \qquad (103)$$

+) Die Erscheinung, dass das bei tiefen Temperaturen entstehende LiCl unter Ätheratbildung gelöst bleibt und erst beim Auftauen ausfällt, berichten auch E.WIBERG und G MÜLLER-SCHIEDMAYER [127] bei der Reaktion:

$$Cl_3PO + 3\ LiBH_4 \longrightarrow H_3PO \cdot BH_3 + 3\ LiCl + (BH_3)_2.$$

++) Auf Grund ihrer Eigenschaften fallen HPBH und LiCl gemeinsam als HPBH + 2 LiCl an.

Während also hier die P-N-Bindung mit überschüssigem BH_3 reagiert, geht die Reduktion bei Alkoxo-dichloro-phosphanen $ROPCl_2$ glatt nach:

$$ROPCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow ROPH_2 \cdot BH_3 + 2\ LiCl + \tfrac{1}{2}\ (BH_3)_2. \quad (104)$$

Der gebildete Borwasserstoff wirkt auf die RO-P-Bindung nicht ein [125].

4) Das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan-boran $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$

Ersetzt man im $P(NMe_2)_3$ die Me_2N-Liganden sukzessive durch Chloratome, so ist eine schrittweise Verminderung der Basenstärke des P(III)-Atoms zu erwarten. Die dadurch bedingte geringere Stabilität der BH_3-Addukte wird wegen der Natur der Halogen-Liganden mit Austausch und Folgereaktionen verbunden sein. In der Reihe $(RO)_3P \cdot BH_3$, $(RO)_2PCl \cdot BH_3$ und $ROPCl_2 \cdot BH_3$ nimmt daher die thermische Stabilität von links nach rechts ab. Erstere Verbindung ist noch bei über 100° stabil, letztere zersetzt sich schon bei Raumtemperatur. Ein $Cl_3P \cdot BH_3$ ist nicht mehr fassbar [120]. Bei der Umsetzung von Trichloro-phosphan mit Diboran $(BH_3)_2$ werden nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Setzt man $(Me_2N)_2PCl$ in Äther mit überschüssigem Diboran um, so erhält man nach Abzug des Lösungsmittels ein im HV destillierbares Öl, das die gewünschte Verbindung $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ darstellt (Versuch 51):

$$2\ (Me_2N)_2PCl + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ (Me_2N)_2PCl \cdot BH_3. \quad (105)$$

Die Rohausbeute war quantitativ, während die gereinigte Substanz wegen der bei der Destillation einsetzenden Zersetzung in nur 67proz. Ausbeute erhalten wurde. Das resultierende Öl ist leicht gelblich und hat einen Sdp. von 52°/0.4 Torr. Die Verbindung löst sich in Methanol, Benzol und Petroläther. Auf Wasser schwimmt sie und gibt milchig-trübe Tropfen. Das $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam. Beim Erhitzen tritt intensive Gelbfärbung auf. Ab 50-55° bildet sich ein gelber Niederschlag, der sich mit steigender Temperatur vermehrt und rot-braun wird. Bei 70-80° vollzieht sich die Zersetzung äusserst heftig. Die Pyrolysereaktion dieser Substanz wird auf Seite 63f. beschrieben.

5) Einwirkung von Diboran auf Me_2NPCl_2

Während das $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ noch bei über 100° stabil ist, zersetzt sich das $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ schon bei Raumtemperatur. Geht die Stabilitätsverminderung bei der weiteren Substitution eines Me_2N-Liganden durch ein Cl-Atom in gleichem

Masse weiter, so ist höchstens ein sehr instabiles $Me_2NPCl_2 \cdot BH_3$ zu erwarten.

Bei der Umsetzung von Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 mit Diboran in Äther bei -65°, beobachtet man keine Verfärbung der Lösung. Nachdem der grösste Teil des Äthers bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen ist, explodiert der ölige Rückstand (Versuch 52). Um zu prüfen, ob die Explosion eine Zufälligkeit oder eine Eigenschaft der möglichen Verbindung $Me_2NPCl_2 \cdot BH_3$ ist, wird die Umsetzung bei Raumtemperatur wiederholt. Eine auftretende Trübung wird durch Filtration über Asbestwolle entfernt, um katalytische Zersetzungsreaktionen zu vermeiden. Der Abzug des Äthers erfolgt bei 0° i.V. Nach subjektiv geschätzter Entfernung des Lösungsmittels erfolgt auch hier eine Explosion des zurückbleibenden Öles unter Feuererscheinung. Daraufhin wurde auf eine Weiterbearbeitung dieser Verbindung verzichtet.

Das $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ wird bei über 200° pyrolytisch gespalten, das $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ zersetzt sich bei 70-80° sehr heftig, worauf man nach Fortführung des Stabilitätsabfalls, die explosionsartige Zersetzung bei 0° einem Dimethylamino-dichloro-phosphan-boran $Me_2NPCl_2 \cdot BH_3$ zuschreiben kann.

6) Das Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan-boran $BuP(NMe_2)_2 \cdot BH_3$

Nachdem nun die Reihen $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$, $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$, $Me_2NPH_2 \cdot BH_3$ und $H_3P \cdot BH_3$ sowie $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$, $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$, $Me_2NPCl_2 \cdot BH_3$ und $Cl_3P \cdot BH_3$ betrachtet worden sind, war es von Interesse, einmal im $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ die Me_2N-Liganden sukzessive durch Organylreste zu ersetzen. Bei der Wahl der Butylgruppe Bu kam man so zu der Verbindungsfolge $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$, $BuP(NMe_2)_2$, $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ und $Bu_3P \cdot BH_3$. Durch die Einführung stabiler P-C-Bindungen waren keine Darstellungsschwierigkeiten zu erwarten.

Aus Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan $BuP(NMe_2)_2$ bildet sich mit Diboran in Äther nach

$$2\ BuP(NMe_2)_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ BuP(NMe_2)_2 \cdot BH_3 \qquad (106)$$

das gewünschte Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan-boran $BuP(NMe_2)_2 \cdot BH_3$ (Versuch 53). Die Ausbeute der gereinigten Substanz betrug 78% der Theorie. Sie siedet bei 99°/1,5 Torr und schmilzt bei -3°. Das Molekulargewicht entspricht der Formel $BuP(NMe_2)_2$. Die Verbindung ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln löslich.

7) Das Dibutyl-dimethylamino-phosphan-boran $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$

Auch hier entspricht das Reaktionsschema der Umsetzung von Diboran mit Bu_2PNMe_2 in Äther (Versuch 54):

$$2\ Bu_2PNMe_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3. \qquad (107)$$

Nach Abzug des Lösungsmittels erhielt man in 82proz. Ausbeute das Dibutyl-dimethylamino-phosphan-boran $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$. Der Sdp. liegt bei 101°/1.5 Torr und der Schmp. bei -25°. Das gefundene Molekulargewicht bestätigt die angegebene Formel $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$.

Da sich in diesem Phosphan-boran Butyl- und Dimethylamino-Liganden befinden, war es von Interesse etwas über die thermische Stabilität des $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ zu erfahren, zumal die Verbindung unter Normaldruck bei 200° noch recht stabil ist. Die Beschreibung der Zersetzungsreaktion findet sich auf Seite 64f.

8) Das Tributyl-phosphan-boran $Bu_3P \cdot BH_3$

F. HEWITT und A. K. HOLLIDAY [123] beschreiben die Einwirkung von Diboran auf tert.-Phosphane bei -190°. Dabei stellten sie das $Me_3P \cdot BH_3$ (Schmp.: 100°, Zers.: 80-90°), das $Ät_3P \cdot BH_3$ (Schmp.: 46°, Zers.: 60-70°) und das nur als unreines Produkt erhaltene $(n\text{-}Pr)_3P \cdot BH_3$ (Schmp.: ca. 11°, Zers.: 40-50°) her.

Liess man Diboran und Tributyl-phosphan Bu_3P in Äther miteinander reagieren, so erhielt man nach (Versuch 55)

$$2\ Bu_3P + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Bu_3P \cdot BH_3 \qquad (108)$$

glatt Tributyl-phosphan-boran $Bu_3P \cdot BH_3$ in 91proz. Ausbeute. Die Verbindung lässt sich unzersetzt unter 3.5 Torr bei 120.5° (Badtemperatur 140°) destillieren. Sie schmilzt bei +4°. Mit Wasser reagiert die Substanz nicht. Bei Zusatz von konzentrierteren Säuren tritt Wasserstoffentwicklung ein. Das gefundene Molekulargewicht entspricht ebenfalls der Formel $Bu_3P \cdot BH_3$.

Auf Grund der Ergebnisse von F. HEWITT und A. K. HOLLIDAY wäre ein recht instabiles $Bu_3P \cdot BH_3$ zu erwarten gewesen. Dies ist nicht der Fall, was wegen der sehr stabilen Verbindungen $BuP(NMe_2)_2 \cdot BH_3$ und $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ auch weiter nicht verwunderlich ist. Unsere Ergebnisse stimmen vielmehr mit den Beobachtungen von A. B. BURG und R. J. WAGNER [115] überein, wonach sich das $Me_3P \cdot BH_3$ erst bei über 200° thermisch zersetzt.

9) Das Addukt $(Me_2N)_3P \cdot BMe_3$

Das Trimethylbor BMe_3 gehört zu den schwächeren Lewis-Säuren. Seine monomere Existenz wird auf sterische Faktoren [128] und Hyperkonjugationsmöglichkeiten zurückgeführt [129], da die gefundenen B-C-Abstände um 0.09 Å kürzer sind als die berechneten. Betrachtungen über sterische Effekte bei Umsetzungen mit Trimethylbor BMe_3 werden von H. C. BROWN [130] angestellt.

Kondensiert man BMe_3 in der HV-Apparatur im Überschuss auf Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und destilliert die überschüssige Borverbindung bei -78.9° wieder ab, so wird pro Mol $P(NMe_2)_3$ 1 Mol BMe_3 aufgenommen (Versuch 56). Die Umsetzungsgleichung lautet somit:

$$P(NMe_2)_3 + BMe_3 \longrightarrow (Me_2N)_3P \cdot BMe_3. \qquad (109)$$

Die Tension des Adduktes $(Me_2N)_3P \cdot BMe_3$ beträgt 31 Torr bei 26°. Es schmilzt kongruent zwischen 54 und 58°. Auf Wasser schwimmt die Substanz und entwickelt mit Säuren Trimethylbor BMe_3. Beim leichten Erwärmen an Luft tritt Entzündung ein.

Beim Vergleich mit dem sehr stabilen $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ ist das $(Me_2N)_3P \cdot BMe_3$ bei Raumtemperatur recht unbeständig. Neben der geringeren Akzeptoreigenschaft des BMe_3- gegenüber dem BH_3-Molekül dürften hauptsächlich sterische Faktoren für diese Erscheinung in Betracht zu ziehen sein.

10) Über die Einwirkung von Borhalogeniden auf Phosphane

Enthält das Phosphan R_3P reaktionsträge P-C-Bindungen, so kann man bei der Umsetzung mit Borhalogeniden BX_3 stabile Addukte erhalten. Erwähnt seien die Verbindungen $Me_3P \cdot BF_3$ [131] und $Me_3P \cdot BCl_3$ [132]. Aus ersterem lässt sich mit Diboran wieder BF_3 freisetzen:

$$2\ Me_3P \cdot BF_3 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Me_3P \cdot BH_3 + 2\ BF_3. \qquad (110)$$

Die Akzeptorwirkung der Borhalogenide nimmt in der Reihe:

$$BJ_3 > BBr_3 > BCl_3 > BF_3$$

von links nach rechts gegenüber Stickstoffverbindungen ab [133]. Dies zeigt auch H. C. BROWN bei der Adduktbildung von BF_3, BCl_3 und BBr_3 mit Pyridin [134].

Setzt man PCl_3 mit BF_3 [135], BCl_3 [136] und BBr_3 um, so lässt sich nur das Addukt $Cl_3P \cdot BBr_3$ fassen. Anders liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung

von PCl_5 mit BCl_3 [137]. Das $PCl_5 \cdot BCl_3$ enthält keine P-B-Bindungen, sondern liegt als Tetrachloro-phosphonium-tetrachloro-borat $[PCl_4]^+[BCl_4]^-$ vor.

Wird $P(NMe_2)_3$ mit Borhalogeniden BX_3 zur Reaktion gebracht, so wäre primär eine Addition zum $(Me_2N)_3P \cdot BX_3$ zu erwarten, worauf sich auf Grund der labilen P-N-Bindungen Austauschreaktionen anschliessen könnten.

11) Einwirkung von Borfluorid BF_3 auf $P(NMe_2)_3$

a) Darstellung von Me_2NPF_2 aus $P(NMe_2)_3$ und BF_3

Lässt man, wie Vorversuche zeigten, Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Borfluorid BF_3 miteinander in Benzol zur Reaktion kommen, so zeigt sich, dass die P-N-Bindungen durch das Borhalogenid BF_3 gelöst werden. Hierbei wurde festgestellt, dass die Reaktion besonders günstig im Molverhältnis $P(NMe_2)_3$: BF_3 wie 1 : 2 in xylolischer Lösung vor sich geht. Durch fraktionierte Destillation liess sich in 74proz. Ausbeute gemäss Gleichung (111) die neue Verbindung Me_2NPF_2 isolieren. Sie siedet unter 704 Torr bei 50° und schmilzt bei -88°. Aus der Xylol-Phase wird durch Zugabe von n-Hexan und Kühlung auf -25° in 81proz. Ausbeute Dimethylamino-difluoro-boran Me_2NBF_2 erhalten (Versuch 57):

$$P(NMe_2)_3 + 2\,BF_3 \longrightarrow Me_2NPF_2 + [Me_2NBF_2]_2. \qquad (111)$$

Die Reinigung des rohen, etwas bräunlichen $[Me_2NBF_2]_2$ erfolgt durch Sublimation bei 2 Torr und 90° Ölbadtemperatur. Es werden so glasklare Rauten bis zu 2 mm Kantenlänge erhalten. Der Schmp. im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Stickstoff lag beim ersten Versuch bei 180°. Die Substanz schmolz bei dieser Temperatur scharf durch. Zwei weitere Ansätze lieferten sublimierte Produkte die bei 174,5-175° unter leichter Zersetzung schmolzen. In der Literatur wird der Schmp. des $[Me_2NBF_2]_2$ mit 167-169° angegeben [138,139], wobei A. B. BURG annimmt, dass der wahre Schmp. höher liegt.

Trotz der schlechten Löslichkeit der Substanz in Benzol, wurde eine kyroskopische Molekulargewichtsbestimmung in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Das gefundene Ergebnis spricht eindeutig für die dimere Verbindung $[Me_2NBF_2]_2$. Dies stellte auch J. F. BROWN [138] nach der V. MEYER-Methode fest, während gasförmiges Me_2NBF_2 nach A. B. BURG [139] monomer ist.

b) Weitere Darstellungsmöglichkeit von Me_2NPF_2

Das im letzten Abschnitt erstmals hergestellte Dimethylamino-difluoro-phosphan Me_2NPF_2 wurde zum Vergleich noch aus wasserfreiem ZnF_2 und Me_2NPCl_2 nach

$$Me_2NPCl_2 + ZnF_2 \longrightarrow Me_2NPF_2 + ZnCl_2 \qquad (112)$$

hergestellt (Versuch 58). Durch schwaches Erwärmen der beiden Komponenten kommt die Umsetzung in Gang. Das Me_2NPF_2 destilliert dann durch die bei der Reaktion entstehende Wärme ab. Da auch die Phosphorverbindung mit Zinkhalogeniden reagierte, wurde das Me_2NPF_2 in nur 49proz. Ausbeute erhalten. In Benzol löst sich die Verbindung monomer.

12) Einwirkung von Borchlorid BCl_3 auf $P(NMe_2)_3$

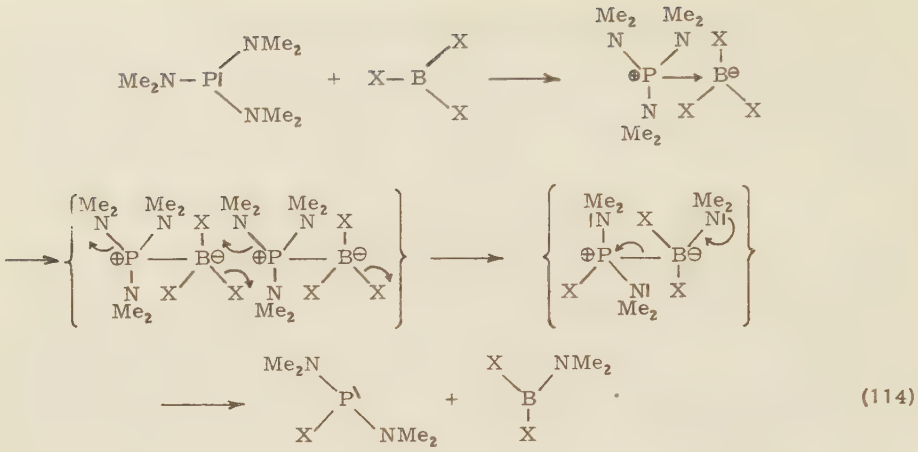
Die P-N-Bindungen des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$ lassen sich quantitativ durch Trichloro-boran BCl_3 spalten:

$$P(NMe_2)_3 + 3\,BCl_3 \longrightarrow PCl_3 + 3\,Me_2NBCl_2 \qquad (113)$$

Die Reaktion wird in Benzollösung durchgeführt. Durch mehrfache fraktionierte Destillation werden die einzelnen Komponenten rein erhalten (Versuch 59). Aus dem so synthetisierten Dimethylamino-dichloro-boran Me_2NBCl_2 scheidet sich im Laufe der Zeit eine zunehmende Menge der kristallinen, dimeren Verbindung ab [140].

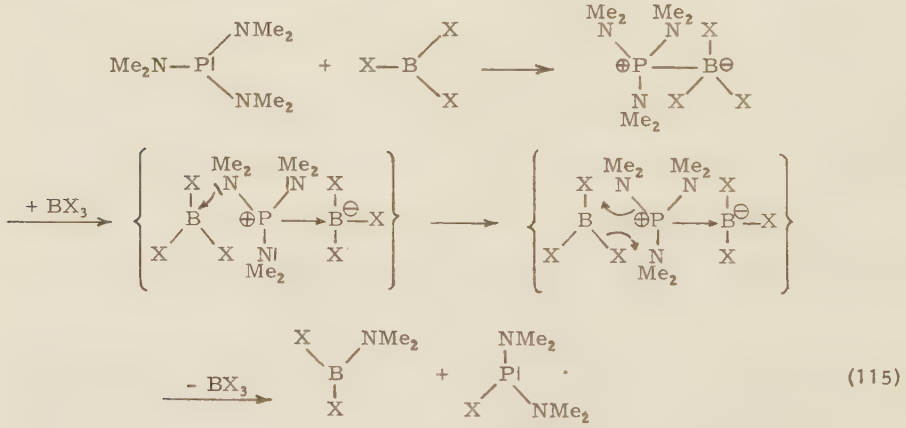
13) Vorschläge zum Reaktionsablauf der Spaltung der P-N-Bindung durch die Borhalogenide BF_3 und BCl_3

Die einfachste Abwicklungsmöglichkeit wäre der Angriff der Elektronenlücke des Bors auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit einem anschliessenden 4-Zentren-Mechanismus. Obwohl bei der Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit BF_3 und BCl_3 keine Addukte gefasst werden konnten, sollte dem P(III)-Atom als basischsten Bestandteil im $P(NMe_2)_3$ die grösste Affinität zur Lewis-Säure BX_3 zukommen. Das so intermediär entstandene Addukt $(Me_2N)_3P \cdot BX_3$ könnte auf zwei schon bei anderen Reaktionen (S. 23f. und S. 26f.) beschriebenen Wegen abreagieren. Einmal wäre die intermolekulare Reaktion anzuführen:



(114)

Eine andere Möglichkeit ist die Analogie zur protonen-katalysierten Spaltung der P-N-Bindung mittels HX. Dabei stellt das erste Borhalogenid wieder einen Phosphoniumzustand her, was den Halogen-Liganden eines weiteren BX_3-Moleküls einen erleichterten nucleophilen Angriff erlaubt:



(115)

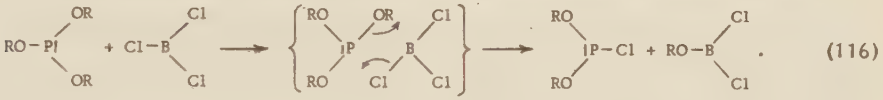
Die beiden Reaktionsabläufe unterscheiden sich wie folgt: In ersterem (Gl. (114)) wird durch die BX_3-Anlagerung der Phosphor positiviert, während die Liganden X am Bor eine verstärkte negative Ladung erhalten. Diese können dann am Phosphoniumzustand angreifen. In den nun teilweise auftretenden sp^2-Zustand des Bors tritt das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ein. Nach erfolgtem Ligandenaustausch enthält das Bor eine Dimethylamino-Gruppe, wodurch seine Akzeptoreigenschaft geschwächt wird [145].

Im zweiten Mechanismus (Gl. (115)) soll ein zweites BX_3 das aktive Addukt angreifen. Hier hat das freie Elektronenpaar des Stickstoffs die Möglichkeit, mit der Elektronenlücke des Bors in Beziehung zu treten. Dadurch erhält der Ligand X am Bor eine verstärkte negative Ladung und greift am Phosphoniumzustand an.

In beiden Mechanismen wird durch Pfeile nur angedeutet, welche Bindung sich löst und welche sich bildet, da Bindungs- und freie Elektronen nicht scharf unterschieden werden sollen.

14) Einwirkung von Dipropyl-chloro-boran Pr_2BCl auf $P(OÄt)_3$

Tert.-Alkoxo-phosphane $P(OR)_3$ reagieren mit Borhalogeniden BX_3 glatt unter Austauschreaktionen [141], wofür ein 4-Zentren-Mechanismus diskutiert wird:



(116)

Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffs greift also direkt an der Elektronenlücke des BCl_3 an.

Neben Alkoxo- sind auch Phenoxo-Gruppen PhO- zum Austausch befähigt, wobei im $P(OPh)_3$ durch BCl_3 alle PhO-Gruppen bis zum PCl_3 ausgetauscht werden können [142].

Bei der Einwirkung von BCl_3 auf Triäthoxo-phosphanoxid $(ÄtO)_3PO$ bildet sich bei -70° der Komplex $(ÄtO)_3PO \cdot BCl_3$, welcher bei 100° kräftig Äthylchlorid abspaltet, worauf Borphosphat BPO_4 zurückbleibt [143]:

$$(ÄtO)_3PO + BCl_3 \longrightarrow (ÄtO)_3PO \cdot BCl_3 \longrightarrow 3\ ÄtCl + BPO_4. \qquad (117)$$

Uns interessierte im Zusammenhang mit Austauschreaktionen an $As(OR)_3$-Verbindungen (S. 76f.) die Frage, ob die Alkoxo-Gruppe im $P(OR)_3$ gegen das Halogenatom von Dialkyl-halogeno-boranen R_2BX ebenso glatt ausgetauscht wird. Daher wurde Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$ mit Dipropyl-chloro-boran Pr_2BCl unter Trockeneiskühlung vereinigt und das Reaktionsgemisch bis fast zum Rückflusskochen erhitzt. Bei der Umsetzung entwickelt sich Äthylchlorid ÄtCl, das in einer Kältefalle auskondensiert wird. Der flüssige Rückstand ist halogenfrei. Ein Versuch, diesen im HV zu destillieren scheiterte. Es entstand unter Zersetzung der Flüssigkeit zu einer gelb-orangen, viskosen Masse Dipropyl-äthoxo-boran $Pr_2BOÄt$, das isoliert wurde (Versuch 60):

$$P(OÄt)_3 + Pr_2BCl \longrightarrow ÄtCl + Pr_2BOÄt + ÄtPO_2. \quad (118)$$

Da das Ergebnis aus dem üblichen Schema fällt und die Alkoxo-phosphane hier nicht zu weit berücksichtigt werden sollen, wurden keine weiteren Versuche zur Klärung des Reaktionsablaufes unternommen. Dazu wäre zunächst eine Umsetzung nach

$$R_2POR + ClBR_2 \longrightarrow RCl + R_2P(O)BR_2 \quad (119)$$

durchzuführen und das $R_2P(O)BR_2$ auf die Strukturmöglichkeiten $R_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}-BR_2$ und $R_2P-O-BR_2$ zu untersuchen.

15) Pyrolysereaktionen von Dimethylamino-phosphan-boranen

Thermische Zersetzungsreaktionen sind am Beispiel des BH_3-Adduktes von Tetramethyl-diphosphan $Me_4P_2 \cdot 2\,BH_3$ bekannt [144]. Unter Entwicklung von Wasserstoff entstehen kovalente P-B-Bindungen:

$$Me_4P_2 \cdot 2\,BH_3 \longrightarrow 2\,Me_2PBH_2 + H_2. \quad (120)$$

Dasselbe Ergebnis wird beim Erhitzen von Dimethyl-phosphan-boran $Me_2PH \cdot BH_3$ auf 150° erhalten [115,147]:

$$2\,Me_2PH \cdot BH_3 \longrightarrow 2\,Me_2PBH_2 + H_2. \quad (121)$$

Das Me_2PBH_2 liegt dabei hauptsächlich trimer und in geringerem Masse höhermolekular vor. Es ist eine bis 350° stabile Verbindung.

Wegen der labilen P-N-Bindungen konnte man annehmen, dass die Dimethylamino-phosphan-borane anders geartete Reaktionsabläufe bei der thermischen Spaltung ergeben.

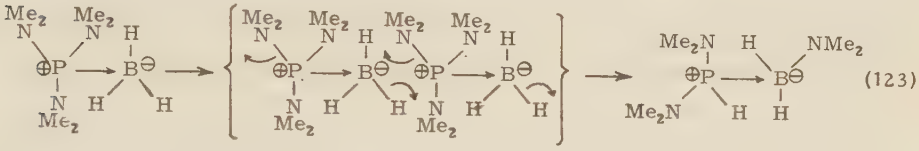
a) Thermische Zersetzung von $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$

Das sich in einem Einschlussrohr befindende $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ wurde 3 Stunden auf 250° erhitzt. Als nicht auskondensierbares Reaktionsprodukt konnte Wasserstoff abgetöplert und volumetrisch bestimmt werden. Die flüchtigen Bestandteile wurden im HV auseinander destilliert und ergaben Dimethylamin Me_2NH, Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$ und etwas Tris(dimethylamino)-boran $B(NMe_2)_3$. Als Festprodukt erhielt man überraschenderweise elementaren, roten Phosphor, neben einer sehr geringen Menge einer Amino-boran-Verbindung $B_x(NMe_2)_y$ (Versuch 61).

Die auf Grund der Stoffbilanz aufgestellte Umsetzungsgleichung der Hauptreaktion lautet somit:

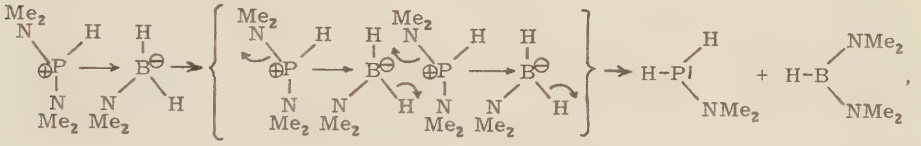
$$2\ (Me_2N)_3P \cdot BH_3 \longrightarrow 2\ Me_2NH + 2\ (Me_2N)_2BH + 2\ P + H_2. \qquad (122)$$

Bei der Überlegung betreffs des Reaktionsablaufes können wir zunächst wieder von unserer intermolekularen Austauschreaktion ausgehen:



(123)

Wiederholen wir diese Reaktion nochmals:



(124)

so erhalten wir das monomere Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$ [145] und unbeständiges Dimethylamino-phosphan Me_2NPH_2. Letzteres könnte dann gemäss:

$$Me_2NPH_2 \longrightarrow Me_2NH + P + \tfrac{1}{2}\ H_2 \qquad (125)$$

zerfallen. Das Auftreten eines Phosphor(I)-wasserstoffes im Sinne von E. WIBERG und G. MÜLLER-SCHIEDAYER [10] ist bei der hohen Temperatur nicht möglich. Auch müsste dieser nach:

$$3\ PH \longrightarrow 2\ P + PH_3 \qquad (126)$$

disproportionieren. Es wurde jedoch kein Phosphan PH_3 sondern Phosphor und Wasserstoff gefunden. Somit wäre höchstens die Bildung des im gasförmigen Zustand existierenden und bei Raumtemperatur völlig zerfallenen PH-Moleküls [146] möglich.

b) Thermische Zersetzung von $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$

Im Vergleich zu $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ nimmt die Stabilität des $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ gewaltig ab. Es zersetzt sich schon langsam bei Raumtemperatur, wobei es nach

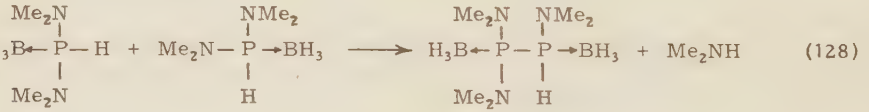
10tägigem Stehen tiefdunkel gefärbt ist. Die Aufarbeitung zeigt jedoch keine quantitative Zersetzung der Substanz (Versuch 62).

Daher wurde die Verbindung in ein Einschlussrohr gebracht und 20 Stunden auf 65° erhitzt (Versuch 63). An leichter flüchtigen Bestandteilen entstanden Wasserstoff, Dimethylamin Me_2NH und Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$. Aus dem Rückstand liess sich durch Extraktion mit Äther N-Dimethyl-borazan $Me_2NH \cdot BH_3$ von einem unlöslichen schwarzbraunen Polymerprodukt der Zusammensetzung $(Me_{2.18}N_{1.08})_2P_4B_{0.23}H_{0.93}$ abtrennen. Die Zersetzungsreaktion lässt sich näherungsweise wie folgt formulieren:

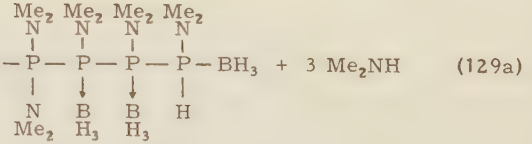
$$4\ (Me_2N)_2PH \cdot BH_3 \longrightarrow$$

$$3\ Me_2NH \cdot BH_3 + (Me_2N)_2BH + Me_2NH + H_2 + P_4(NMe_2)_2. \quad (127)$$

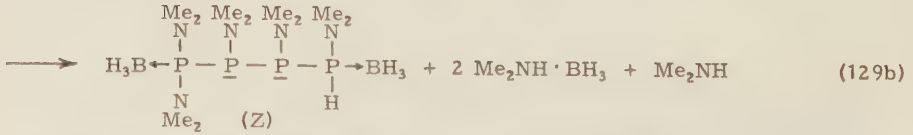
Macht man sich Vorstellungen über den möglichen Ablauf der Pyrolyse, so ist zunächst das Vorhandensein von P-N- sowie vernetzten P-P-Bindungen im polymeren Rückstand zu berücksichtigen. Die Synthese der P-P-Bindung dürfte auf Grund intermolekularer Kondensationen erfolgt sein. Irgendwelche Radikalpolymerisationen sind bei der niedrigen Temperatur unwahrscheinlich. Eine P-P-Verknüpfung wäre nach Gleichung (128) unter Dimethylamin-Abspaltung möglich. Das Me_2NH verdrängt dabei die BH_3-Gruppe nach den Gleichungen (129a) und 129b) und bildet N-Dimethyl-borazan $Me_2NH \cdot BH_3$. Mit dem Zerfall des Zwischenproduktes (Z) wird die Endgleichung (130) erhalten:



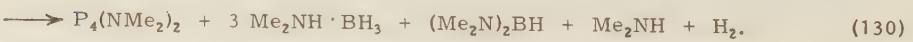
(128)



(129a)



(129b)



(130)

Bei Zersetzungsreaktionen wird es kaum möglich sein, auch bei Einhaltung der Versuchsbedingungen die Ergebnisse, besonders die Ausbeuten exakt zu reproduzieren. Die Molzahlen des vorgeschlagenen Reaktionsablaufes sind daher als spezielle Befunde des Versuches 63 aufzufassen.

c) Thermische Zersetzung von $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$

Unterwirft man die bei Raumtemperatur zerfallende Verbindung $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ im Einschlussrohr 4.5 Stunden einer Temperatur zwischen 50 und 70°, so kann nach Öffnung des Rohres eine geringe Menge Wasserstoff abgetöplert werden (Versuch 64). Durch Extraktion des gelbroten Rückstandes mit Äther und anschliessender fraktionierter Destillation im Hochvakuum konnten geringe Mengen Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$ und Tris(dimethylamino)-phosphanboran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ isoliert werden. Auftretende weisse, zum Teil sublimierbare Festprodukte liessen sich nicht identifizieren. Durch Behandeln der ätherunlöslichen Bestandteile mit Chloroform gelang es, eine dem eingesetzten Chlorgehalt entsprechende Menge Dimethylamin-hydrochlorid $Me_2NH \cdot HCl$ zu isolieren. Den Rest bildeten hochpolymere Produkte mit der Buttozusammensetzung:

$$P : Me_2N : B : H = 1 : 0.3 : 0.56 : 0.64.$$

Die Bildung des $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ lässt sich über eine übliche Ligandenaustauschreaktion erklären:

$$2\ (Me_2N)_2PCl \cdot BH_3 \longrightarrow (Me_2N)_3P \cdot BH_3 + Me_2NPCl_2 \cdot BH_3. \quad (131)$$

Wie der Versuch 52 (Seite 53f.) zeigt, zerfällt ein $Me_2NPCl_2 \cdot BH_3$ ausserordentlich leicht.

Bei der wenig übersichtlichen Hauptreaktion ist die Bildung von Dimethylamino-hydrochlorid hervorzuheben. Auffällig ist weiter die sehr geringe Wasserstoffentwicklung.

d) Thermische Zersetzung von $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$

A. B. BURG und P. J. SLOTA [38] erhitzten $Me_2PNMe_2 \cdot BH_3$ auf 130°, wobei scheinbar keine Reaktion eintrat. Erst bei 200° fand im Einschlussrohr Zersetzung in H_2, Me_2PH, $(Me_2N)_2BH$ und einen Rückstand statt, aus dem sie durch Weiterumsetzung Me_2NBH_2, Me_4P_2 und Hochpolymerprodukte isolierten.

Das Dibutyl-dimethylamino-phosphan-boran $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ ist ausserordentlich stabil. Erhitzt man es in einem Kölbchen mit Rückflusskühler 3 Stunden auf 250°, so entwickelt sich wenig Dimethylamin, und fast die Hälfte der ursprünglichen Substanz kann wieder zurückgewonnen werden. Auch nach 4stündigem Erhitzen auf 250° im Einschlussrohr bleibt ein Teil der Ausgangssubstanz unzersetzt. Nach 4stündiger Einwirkung von 330-350° wird beim Öffnen des Rohres im HV H_2, $(Me_2N)_2BH$ und Butan C_4H_{10} mit ca. 9% Buten C_4H_8 (Versuch 65) erhalten. Auf Grund der Stoffbilanz lässt sich die Zersetzung durch die Gleichung:

$$15\ Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3 \longrightarrow 15\ H_2 + 5\ (Me_2N)_2BH + 9\ BuH + "P_{15}(NMe_2)_5B_{10}H" \quad (132)$$

wiedergeben. Hierbei ist der Rückstand der Zusammensetzung $"P_{15}(NMe_2)_5B_{10}H"$ rein rechnerisch ermittelt worden. Dieser kann in ätherlösliche und rotbraune Hochpolymerkörper getrennt werden. Durch die Zersetzung bei der hohen Temperatur von 350°, sind hier jedoch mehrere Produkte, von denen einzelne wahrscheinlich verschiedene Polymerisationsgrade aufweisen, entstanden, so dass es weder durch Umsetzung, fraktionierte Destillation, IR-Spektren noch durch Analysen gelang, ein genaueres Bild über diesen Rückstand zu erhalten.

IV) Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man Verbindungen des Phosphors über die Schrägbeziehungen im Periodensystem mit denen des Kohlenstoffs, so findet man, dass erstere gegenüber letzteren wesentlich reaktionsfähiger sind, wobei vierbindige Phosphorverbindungen träger reagieren als dreibindige. Vergleichsweise seien die Halogenide CCl_4 und PCl_3 sowie die Wasserstoffverbindungen CH_4 und PH_3 angeführt. Während PCl_3 rasch hydrolysiert und PH_3 schnell oxydiert wird, sind die entsprechenden Kohlenstoffderivate wesentlich stabiler. Die Ursache dafür muss im unterschiedlichen elektronischen Aufbau der Zentralatome gesucht werden. Hier dürfte vor allem das freie Elektronenpaar des P(III)-Atoms dessen besondere Aktivität ausmachen. Neben seiner dadurch bedingten Donoreigenschaft, kann es auf Grund seiner d-Lücke jedoch auch elektrophil reagieren.

Um die durchgeführten Additions- und Substitutionsreaktionen in die phosphororganische Chemie richtig einordnen zu können, sind daher einige theoretische Überlegungen zur Frage der Auffüllung der im dreibindigen Phosphor enthaltenden d-Lücke durch die über freie Elektronenpaare verfügenden Liganden zu machen.

Bei der Abschätzung des Rückkopplungsgrades bei P-N-Bindungen, z.B. im Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$, ist zu berücksichtigen, dass ganz allgemein Phosphorverbindungen mit drei Nachbaratomen in der Form trigonaler Pyramiden vorliegen, was einem p^3-Hybrid entspricht. Dazu kommt meistens der mehr oder weniger grosse Anteil einer sp^3-Konfiguration. Der π-Bindungsanteil wird jedoch durch die freien Elektronen am P(III)-Atom zurückgedrängt.

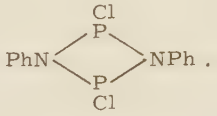
Anders liegen die Verhältnisse beim vierbindigen Phosphor. Diese Verbindungen besitzen Tetraedersymmetrie und verfügen über einen relativ hohen π-Bindungsanteil. Auf 4 σ-Bindungen trifft eine π-Bindung. Quantenmechanische Untersuchungen stimmen hiermit überein [148].

Im Falle des Phosphorpentachlorids PCl_5 und Phosphorpentabromids PBr_5, die als trigonale Bipyramiden vorliegen, scheinen weniger als 5 σ-Bindungen vorhanden zu sein. Diese Verbindungen können ja auch in den ionogenen Formen $(PCl_4)^+(PCl_6)^-$ und $(PBr_4)^+Br^-$ auftreten. Man kann somit hier eine Resonanz zwischen 4 σ-Bindungen und einer ionischen Bindung annehmen. Der π-Bindungsanteil ist auf alle Fälle wieder gering. Die Problematik der sp^3d-Hybride wurde von D. P. CRAIG und E. A. MAGNUSSON [149] untersucht.

Betrachtungen über Bindungswinkel sind für Bindungsverhältnisse sehr aufschlussreich, da die Bindungswinkel bekanntlich von der Hybridisierung des Zentralatoms abhängen. Ein Winkel von 90° entspricht einem reinen p^3-Hybrid. So wurde zwischen dreibindigen Phosphoratomen als grösster Bindungswinkel 89° 55' berechnet [150]. Für die energetisch günstige Tetraedersymmetrie mit sp^3-Konfiguration sind 109°28' erforderlich. Durch sterische Einflüsse, V. D. WAALS-Radien, Elektronegativitätsdifferenzen u. a. wird in Verbindungen mit dreibindigem Phosphor fast immer ein Bindungswinkel von 99-102° erreicht. Schon im Phosphan PH_3 werden 93° gefunden, was auf die kleinen H-Atome zurückzuführen ist. Mit Zunahme der Grösse und der Elektronendichte am Liganden, tritt eine Vergrösserung des Bindungswinkels ein, die zu einer Zunahme der sp^3-Hybridisierung führen kann, was auch bis zu einem bestimmten Grad erreicht werden dürfte. Elektrostatisch gesehen, ist in P-N-Bindungen der Stickstoff der elektronegative Ligand. Bei den freien Elektronen am P(III)-Atom kann dabei keine ausgeprägte $p\pi d\pi$-Hybridisierung bei P(III)-N-Bindungen zustande kommen. Daher ist auch ein nucleophiler Abbau des S_8-Ringes, der auf Seite 17f. diskutiert wird, durch die d-Lücke des P-Atoms im $P(NMe_2)_3$ gerechtfertigt.

Änderungen des Bindungswinkels scheinen übrigens bei dreibindigem Phosphor ohne grosse Verschiebung des Energieniveaus möglich zu sein. Voraussetzung ist, dass die Elektronegativitätsdifferenzen zwischen dem P-Atom und dem

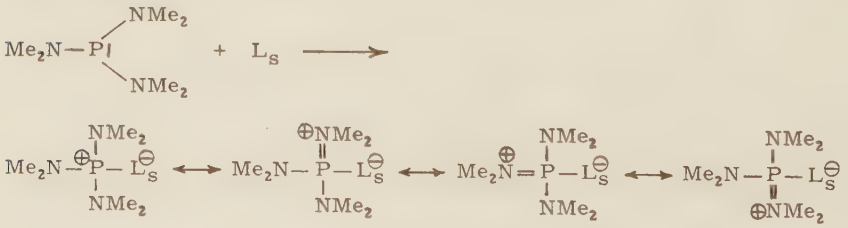
Liganden klein sind. Das aus vier dreigliedrigen Ringen zusammengesetzte P_4-Molekül enthält Winkel von 60°. Auch P-N-P-Winkel können unschwer kleiner als 100° werden. Bei der Umsetzung von Trichloro-phosphan mit Anilin entsteht die "Phosphorazo"-Verbindung:



Das formulierte Molekül ist recht stabil. Es reagiert nicht mit kaltem Wasser. Beim Erhitzen tritt jedoch Hydrolyse ein [159]. Auf Grund seiner P-N-Winkel dürfte ein verhältnismässig reines p^3-Hybrid mit sehr wenig s-Charakter vorliegen.

Wäre zwischen dreibindigem Phosphor und Stickstoff-Liganden ein grosser π-Bindungsanteil vorhanden, so müsste eine Verbindung wie das Triamino-phosphan $P(NH_2)_3$ stabil sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bis jetzt wurde nur ein Phosphorimid-amid der Formel $[HNPNH_2]_n$ erhalten [151]. Dagegen ist die entsprechende Verbindung mit vierbindigem Phosphor in den Substanzen $(H_2N)_3PS$ und $(H_2N)_3PO$ [152] sehr beständig.

Zusammenfassend soll gesagt werden, dass das Vorhandensein von Stickstoff-Liganden am Grundzustand des aufgezeigten P(III)-Systems recht wenig ändert. Es bleibt wohl auf Grund der vorherrschenden p^3-Hybridisierung die trigonale Pyramide bestehen. Ein auftretender π-Bindungsanteil kann sich wegen der freien Elektronen am P(III)-Atom nicht richtig ausbilden. Dieser kommt jedoch beim Übergang in den vierbindigen Zustand völlig zum Zuge, worauf die nucleophile Tendenz der P(III)-Verbindungen zurückzuführen ist. Der Formulierung einer $p_\pi\, d_\pi$-Hybridisierung auch bei P-N-Bindungen wird man erst beim Eintritt des P(III)-Atoms in die sp^3-Konfiguration des vierbindigen Zustands gerecht. Darauf sind die bei den Additionsreaktionen auftretenden Stabilitätserhöhungen zurückzuführen:



(L_S = Lewis-Säure)

Der besondere Einfluss der Stickstoff-Liganden ist der, dass der bei der $p_\pi d_\pi$-Hybridisierung auftretende partielle Ammoniumzustand infolge seines Elektronenoktetts sehr energiegünstig liegt.

Der Unterschied zwischen der Dimethylamino-Gruppe Me_2N- und einer Estergruppe RO- liegt, wie in der Aufgabenstellung schon erwähnt wurde, darin, dass erstere wegen der Stabilität der N-C-Bindung nicht isomerisiert. Kann man Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ aus Trichloro-phosphan PCl_3 und Dimethylamin ohne Schwierigkeiten herstellen, so geht die Alkoholyse des Trichloro-phosphans nur unter Isomerisierung vor sich [153]:

$$ROH + PCl_3 \longrightarrow RP(OH)Cl_3 \longrightarrow RP(O)Cl_2 + HCl. \qquad (134)$$

Ein analoger Reaktionstyp nach folgendem Beispiel ist bis jetzt noch nicht bekannt:

$$P(NMe_2)_3 \longrightarrow RN{=}PR(NMe_2)_2. \qquad (135)$$

Somit kommen für den Vergleich mit dem Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ hauptsächlich die Triorgano-phosphane R_3P in Frage. Gegenüber letzteren hat die Phosphor-Stickstoff-Verbindung $P(NMe_2)_3$ eine erhöhte Nucleophilität.

Durch Halogenaddition an Phosphane lassen sich vierbindige Phosphorverbindungen synthetisieren. Beim Übergang von Phosphorpentahalogeniden PX_5 zu Triorgano-phosphor-dihalogeniden R_3PX_2, kann wegen der zunehmenden Elektronendichte am Zentralatom auf Grund mesomerer und elektrostatischer Effekte eine Stabilitätszunahme beobachtet werden. So verdampft das Phosphorpentachlorid schon unterhalb 100°, zerfällt bei weiterem Erhitzen vollständig und lässt sich nur unter Anwendung äusserer Drucke schmelzen [154]. Das Phosphorpentabromid beginnt sich ebenfalls schon beim gelinden Erwärmen zu zersetzen [155] und wird mit dem extrapolierten Zersetzungspunkt von 106° beschrieben, während ein definiertes Phosphorpentajodid noch nicht existieren dürfte [3]. Werden nun drei Halogenatome durch Organogruppen ersetzt, so tritt eine ganz erhebliche Stabilitätssteigerung ein. Die Zersetzungspunkte dieser Substanzen liegen zwischen 140 und 270°, und die Verbindungen mit vierbindigem Phosphor und einer Jodmolekel $[R_3PJ]^+J^-$ werden stabil.

Bei der Betrachtung der Zersetzungspunkte der Tris(dimethylamino)-halogeno-phosphoniumhalogenide $[(Me_2N)_3PX]^+X^-$ fällt zum einen deren Höhe (200-270°), zum anderen die steigende Stabilität vom Jod- zum Chloraddukt

hin auf. Es liegen also auch hier Phosphoniumsalze der allgemeinen Struktur $[(Me_2N)_3PX]^+X^-$ vor. Strukturaufklärungen am Phosphorpentachlorid [156], das bekanntlich im Kristallgitter als $(PCl_4)^+(PCl_6)^-$ vorliegt, können neben den beobachteten Leitfähigkeiten und Zersetzungspunkten als weiteres Argument für diese Auffassung dienen. Ob im flüssigen Zustand, wie beim Phosphorpentachlorid, undissoziierte Moleküle vorliegen [157], darüber kann noch keine Aussage gemacht werden.

Im allgemeinen verlaufen die Additionsreaktionen beim Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ schneller, exothermer oder bei tieferen Temperaturen als bei Organo-phosphanen R_3P.

Substitutionsreaktionen sind wegen der Labilität der Phosphor-Halogen- und Phosphor-Stickstoff-Bindungen am dreibindigen Phosphor ohne Schwierigkeiten durchzuführen. Die entsprechenden Dimethylamino-halogeno-phosphane $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ zeigen gegenüber Additionsreaktionen eine umso geringere Reaktionsbereitschaft, je höher die Zahl der Halogen-Liganden ist. Das vergleichende Literaturmaterial ist zum Verständnis der beschriebenen Versuche dort angeführt.

Untersuchungen auf dem Gebiet der P-B-Bindung sind erst in jüngerer Zeit durchgeführt worden, während N-B-Bindungen schon länger eine ausgeprägte Bearbeitung erfahren haben. Betrachtet man die Stabilität der BY_3-Addukte gegenüber Me_3N und Me_3P, so nimmt diese in den unten angegebenen Reihen von links nach rechts ab:

$$BF_3 > BH_3 > BMe_3 \text{ [158] gegenüber } Me_3N \qquad (136)$$

$$BH_3 > BF_3 > BMe_3 \text{ [131] gegenüber } Me_3P. \qquad (137)$$

Diese Angaben erfolgen auf Grund von Disproportionsmessungen und Verdrängungsreaktionen nach:

$$2\ Me_3P \cdot BF_3 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Me_3P \cdot BH_3 + 2\ BF_3. \qquad (138)$$

Die Stabilitätsabnahme der Addukte nach Reihe (137) können wir auch gegenüber dem $P(NMe_2)_3$ bestätigen. Das $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ ist eine ausserordentlich stabile Substanz. Ein $(Me_2N)_3P \cdot BF_3$ konnte nicht gefasst werden, da die eintretende Folgereaktion, welche in einem Austausch der Liganden zwischen Bor und Phosphor besteht, sofort eintritt. Das isolierbare $(Me_2N)_3P \cdot BMe_3$ dissoziiert leicht wieder in die Komponenten.

Die stabilen BH_3-Addukte am Phosphor deutet C. A. COULSON [160] durch einen Vergleich der BH_3- mit der CH_3-Gruppe. Eine verstärkte H_3B-P-Bindung wird dabei durch Überlappung der d-orbitals des Phosphors mit pseudo-π-orbitals der Wasserstoffatome des Bors erreicht. Dass d-orbitals zur Bildung von chemischen Bindungen herangezogen werden können, zeigen theoretische Überlegungen von D. P. CRAIG [161]. So gehen auch A. B. BURG und R. J. WAGNER [115] zur Erklärung des schwachen Hydridcharakters im $(Me_2PBH_2)_3$ einen ähnlichen Weg. Sie vermuten hier eine Art B-P-π-Bindung, wobei die Hydrid-orbitals der B-H-Bindung in das 3d-Niveau des Phosphors eintreten. Auf diese Weise wird der Hydridcharakter geschwächt und die P-B-σ-Bindung gestärkt. Da die Reaktion

$$Me_3N \cdot BH_3 + Me_3P \longrightarrow Me_3P \cdot BH_3 + Me_3N \quad [158] \qquad (139)$$

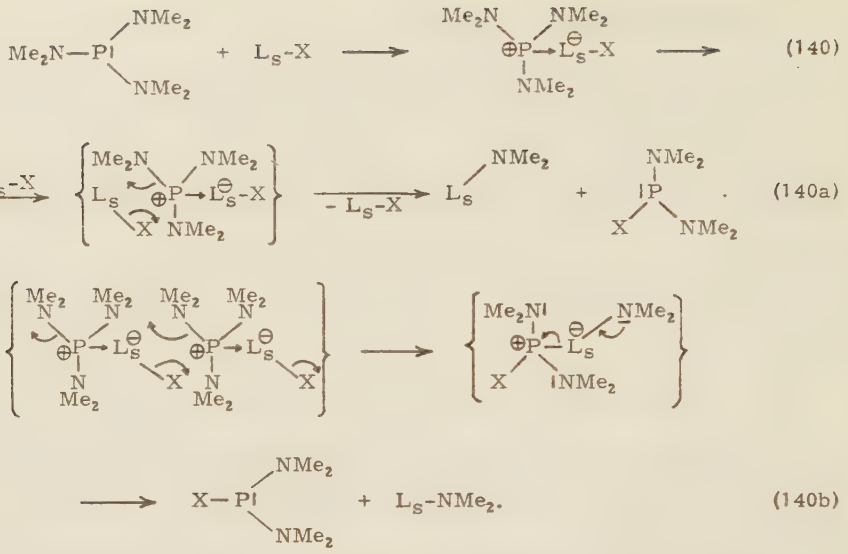
eine stärkere H_3B-P- als H_3B-N-Bindung zeigt, schliesst man aus obigen Überlegungen weiter, dass dies auf das Nichtvorhandensein von d-orbitals im Stickstoff zurückzuführen sei.

Primär ist für die Adduktbildung die Stärke der Säure-Basen-Reaktion massgebend. Während N-Alkylamine R_nNH_{3-n} leicht mit $(BH_3)_2$ reagieren [171], tut dies ein $(H_3Si)_3N$ [162] nicht mehr +). Da beim Phosphor ein $F_3P \cdot BH_3$ isoliert werden kann, ein $F_3P \cdot BF_3$ [165] jedoch trotz der stärkeren Lewis-Säure BF_3 nicht existiert, erklären die obigen Ausführungen diesen Effekt recht brauchbar.

Das $(Me_2N)_3P \cdot BF_3$ müsste also nach diesen Überlegungen instabiler als das $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ sein. Dies könnte durch die Rückkopplungsmöglichkeit der $B \rightarrow F \leftrightarrow \overset{\ominus}{B}=\overset{\oplus}{F}$-Bindung [166] mitbeeinflusst werden. Ein $(Me_2N)_3P \cdot BF_3$ konnte jedoch nicht gefasst werden, da sofort Ligandenaustauschreaktionen eintraten.

Dreibindige Phosphorverbindungen zeigen ein sehr geringes Überlappungsintegral zwischen den d-Zuständen des Phosphors und den p-orbitals der Liganden [167]. Erst beim Übergang in den vierbindigen Zustand wird eine ausgeprägte $p_\pi d_\pi$-Hybridisierung erhalten. Der energetische Unterschied zwischen dem p^3- und sp^3-Hybrid sollte so stark sein, dass der Phosphor im $P(NMe_2)_3$ den basischsten Bestandteil darstellt. Für die allgemeine Spaltungsreaktion wird daher eine primäre Addition der Lewis-Säure L_S-X an das P(III)-Atom angenommen (Gl. (140)). Der dabei gebildete aktive Phosphoniumzustand kann mit einer weiteren Lewis-Säure (Gl. (140a)) oder intermolekular (Gl. (140b)) weiter reagieren:

+) Das $(H_3Si)_3N$ ist planar gebaut [163], wodurch eine π-Bindung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und den unbenutzten 3 d-orbitals des Siliciums auftreten kann [164].



(140)

(140a)

(140b)

Als Lewis-Säuren kamen HCl, HBr, PCl_3, BH_3, BF_3 und BCl_3 zur Reaktion.

Dass die B-X-Bindung in vierbindigen Borverbindungen zu Austauschreaktionen herangezogen werden kann, zeigen die Reaktionen:

$$R_3N \cdot BR'_3 + 3\ H_2 \longrightarrow R_3N \cdot BH_3 + 3\ R'H \quad ^{168} \qquad (141)$$

$$3\ Me_3N \cdot BH_3 + BBr_3 \longrightarrow 3\ Me_3N \cdot BH_2Br + \tfrac{1}{2}\ (BH_3)_2 \quad ^{169} \qquad (142)$$

$$Me_3N \cdot BCl_3 + AlBr_3 \longrightarrow Me_2N \cdot BBr_3 + AlCl_3 \quad ^{170}. \qquad (143)$$

Der leichte Zerfall des $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ im Vergleich zu dem des $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ lässt sich auf Grund einer Basizitätsverminderung des P-Atoms nicht erklären. Aus vergleichenden Literaturbetrachtungen müsste eine Redoxreaktion unter Wasserstoff-Abspaltung nach

$$(Me_2N)_2PH \cdot BH_3 \longrightarrow (Me_2N)_2PBH_2 + H_2 \qquad (144)$$

möglich sein. Da bei der Zersetzung Bor und Phosphor in verschiedenen Produkten auftreten, wäre das Entstehen der stabilen P-B-Bindung schwer vertretbar. Wie weit das bei der Reaktion auftretende Dimethylamin (S. 62f.) die P-B-Bindung spalten kann, ist ebenfalls eine Frage weiterer Untersuchungen. Überhaupt ist die ausgeprägte Tendenz der Austauschbarkeit der Stickstoff-Liganden bei P-N-Bindungen in der Literatur recht wenig beachtet worden. Die angeführ-

ten Spaltungsreaktionen können sicherlich zur allgemeinen Darstellung von bis jetzt unbekannten Halogeno-phosphanen z. B. nach

$$R_2PNR_2 + BX_3 \longrightarrow R_2PX + R_2NBX_2 \qquad (145)$$

herangezogen werden.

V) Zur Kenntnis von Amino-arsanen

Bei der Betrachtung der P-NMe_2-Bindung ergab sich zwangsläufig das Interesse an der homologen As-NMe_2-Bindung. In der Literatur sind hauptsächlich Umsetzungen von aromatischen Aminen mit Trichloro-arsan $AsCl_3$ beschrieben [172]. Es wird jedoch auch aus Diisobutylamin $(is\text{-}Bu)_2NH$ und $AsCl_3$ ein Diisobutylamino-dichloro-arsan $(is\text{-}Bu)_2NAsCl_2$ isoliert [173]. Für uns ging es hauptsächlich um die Frage, wie weit sich die am dreibindigen Phosphor gewonnenen Erkenntnisse auf das dreibindige Arsen übertragen lassen.

1) Das Tris(dimethylamino)-arsan $As(NMe_2)_3$

Diese zuerst von K. MÖDRITZER [174] beschriebene Substanz wird nach dem üblichen Schema, durch Einleiten von 6 Mol Dimethylamin in eine ätherische Lösung von 1 Mol Trichloro-arsan $AsCl_3$, hergestellt:

$$AsCl_3 + 6\ Me_2NH \longrightarrow As(NMe_2)_3 + 3\ Me_2NH \cdot HCl. \qquad (146)$$

Die Umsetzung wurde unter Eiskühlung durchgeführt (Versuch 66), wobei nicht beobachtet werden konnte, dass ein wiederholtes Einleiten von Dimethylamin nötig war, um ein chloridfreies Filtrat zu erhalten. Auch konnten wir das Produkt mit nur geringfügiger Zersetzung in einer Stickstoff-Atmosphäre unter Normaldruck destillieren, was nach K. MÖDRITZER nicht möglich sein soll. Die Ausbeute an $As(NMe_2)_3$ belief sich auf 57% der Theorie. Der Sdp. lag bei $55^o/9$ Torr bzw. bei $173\text{-}174^o/723$ Torr (Lit. Sdp. 720 Torr extrapol.: 170^o) [174]. Die Substanz hydrolysiert an der Luft sofort unter Abspaltung von Dimethylamin und Ausscheidung von Arsenik.

2) Die Verbindungen $(Me_2N)_2AsCl$ und Me_2NAsCl_2

Durch Variation der Molverhältnisse von Dimethylamin und $AsCl_3$ können analog zu den Umsetzungen beim Phosphor die gewünschten Amino-chloro-arsane

$(Me_2N)_{3-n}AsCl_n$ (n = 1 und 2) erhalten werden:

$$AsCl_3 + 4\ Me_2NH \longrightarrow (Me_2N)_2AsCl + 2\ Me_2NH \cdot HCl \qquad (147)$$

$$AsCl_3 + 2\ Me_2NH \longrightarrow Me_2NAsCl_2 + Me_2NH \cdot HCl. \qquad (148)$$

Das nach Gleichung (147) hergestellte Bis(dimethylamino)-chloro-arsan $(Me_2N)_2AsCl$ (Versuch 67) siedet unter 10 Torr bei 69°. Als Lösungsmittel wurde hier statt des üblichen Diäthyläthers gereinigter und getrockneter Petroläther verwendet. Daraus erhielt man die Substanz in 75proz. Ausbeute. Die Ausbeute an Amino-chloro-arsanen und den entsprechenden Phosphanen scheint bei Verwendung unpolarer Lösungsmittel besser als bei polaren zu sein, was auf ein leichteres Auswaschen des Hydrochlorid-Niederschlages zurückgeführt werden kann.

Die nach Gleichung (148) erhaltene Verbindung Me_2NAsCl_2 (Versuch 68) lässt sich bei nur geringer Zersetzung in einer Stickstoff-Atmosphäre unter Normaldruck destillieren. Die Verbindung siedet bei 177.8-178°/712 Torr bzw. 179°/721 Torr. Die Ausbeute lag bei 68% der Theorie. Gleichzeitig mit uns wurde das Me_2NAsCl_2 von G. OLAH und A. OSWALD [175] synthetisiert, wobei unsere Ergebnisse bestätigt wurden. Die Autoren stellten auch die unserem Me_2NPF_2 analoge Arsenverbindung her:

$$AsF_3 + 2\ Me_2NH \longrightarrow Me_2NAsF_2 + Me_2NH \cdot HF. \qquad (149)$$

Es ist eine unter 40 Torr bei 43-44° siedende Flüssigkeit [177].

Die Amino-chloro-arsane $(Me_2N)_2AsCl$ und Me_2NAsCl_2 haben ein den analogen Phsophorverbindungen entsprechendes Reaktionsvermögen. Sie hydrolysieren an der Luft ausserordentlich rasch.

3) Das Tris(dimethyl-dithiocarbamino)-arsan $As(SC(S)NMe_2)_3$

Über das Reaktionsvermögen der As-NMe_2-Bindung kann die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $As(NMe_2)_3$ Auskunft geben. Lässt man in Äther gelöstes CS_2 zu einer ätherischen Lösung von Tris(dimethylamino)-arsan $As(NMe_2)_3$ tropfen, so bilden sich in stark exothermer Reaktion leicht gelbliche Kristalle, die entsprechend der Gleichung (150) in 98proz. Ausbeute anfielen (Versuch 69):

$$As(NMe_2)_3 + 3\ CS_2 \longrightarrow As(SC(S)NMe_2)_3\,. \qquad (150)$$

Weiteres CS_2 wirkt auf die Substanz nicht ein, daher kann die Umsetzung mit einem Überschuss an Schwefelkohlenstoff durchgeführt werden. Die Verbindung $As(SC(S)NMe_2)_3$ lässt sich aus Benzol/Petroläther umkristallisieren. Sie schmilzt im offenen Röhrchen bei 269-270° und im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 240°.

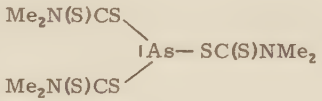
Die in der Literatur erwähnte, nach

$$AsCl_3 + 3\ NaSC(S)NMe_2 \longrightarrow As(SC(S)NMe_2)_3 + 3\ NaCl \qquad (151)$$

hergestellte Substanz [62], wird mit dem Schmp. 235° angegeben.

Das $As(SC(S)NMe_2)_3$ löst sich in Benzol und THF. Es ist unlöslich in Petroläther, Diäthyläther und Butylbromid. Die kyroskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol bestätigt die angegebene Summenformel.

Aus der Darstellung nach Gleichung (151) und dem vergleichenden Material bei den entsprechenden Phosphorverbindungen (S. 22f.), dürfte die Substanz mit $Me_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-As$-Bindungen gemäss der Struktur

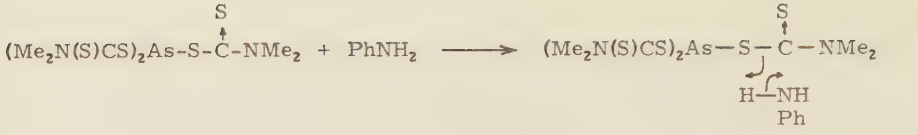


vorliegen.

4) Aminolyse von $As(SC(S)NMe_2)_3$

Da die P-S-Bindung durch Anilin gespalten wird, wurde die As-S-Bindung auf ein ähnliches Verhalten geprüft. Dazu wurden $As(SC(S)NMe_2)_3$ und Anilin im Molverhältnis 1:3 zusammengegeben und erwärmt. Unter kräftigem Aufsieden ging die Aminolyse vor sich, wobei As_2S_3 unter H_2S-Entwicklung gebildet wurde. Die Aufarbeitung ergab neben einer 97proz. Ausbeute an As_2S_3 eine 80proz. an N-Phenyl-N' N' -dimethyl-thioharnstoff $PhHNC(S)NMe_2$ vom Schmp. 132-133° (133°) [176], entsprechend Gleichung (154) (Versuch 70).

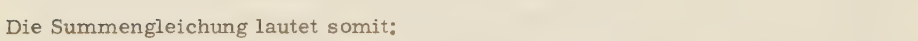
Die Reaktion wird hier durch einen nucleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffs auf den Carboniumzustand der C→S-Gruppierung eingeleitet (Gl. (152)). Das bei der Spaltung auftretende $As(SH)_3$ zerfällt dabei nach Gleichung (153):



(152)

(153)

Die Summengleichung lautet somit:



(154)

5) Einwirkung von Monomethylamin auf Trichloro-arsan $AsCl_3$

Durch Umsetzung von Organo-dichloro-arsanen $RAsCl_2$ mit Ammoniak oder primären Aminen, wurden Verbindungen mit formalen As=N-Bindungen erhalten [178]. Molekulargewichtsbestimmungen ergaben jedoch Molekülgrössen bis zu einem 4fachen Wert [179].

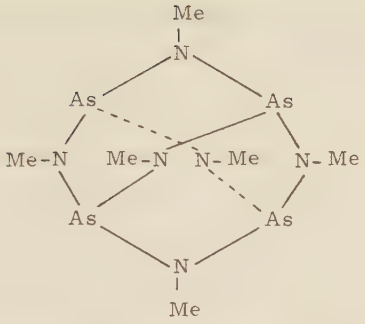
Bei der Darstellung des Tris(dimethylamino)-arsans $As(NMe_2)_3$ mit monomethylaminhaltigem Dimethylamin fiel beim Eindampfen des Äthers ein weisser, kristalliner Niederschlag an, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol Analysenwerte für eine Summenformel $As_2(NMe)_3$ bzw. $As_4(NMe)_6$ lieferte. Daraufhin wurde eine Umsetzung gemäss

(155)

durchgeführt. Die anfallenden weissen Kristalle sind ätherfeucht wieder in diesem Lösungsmittel löslich, nach dem Trocknen jedoch nicht mehr (Versuch 71). Die Ausbeute betrug 61% der Theorie.

Nach dem Umlösen in Benzol schmilzt die Substanz zwischen 113 und 116°. Sie kann im HV sublimiert werden. Der Schmp. des Sublimats liegt bei 122-125°. Auch nach wiederholtem Sublimieren und Umkristallisieren ist der Schmp. nicht genauer zu erhalten.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab das Formelgewicht eines Tetrakis(arsen)-hexakis(methylimid)s $As_4(NMe)_6$. Für die Verbindung soll daher eine urotropinähnliche Struktur vorgeschlagen werden:



Das $As_4(NMe)_6$ ist licht- und luftempfindlich. Unter dem Einfluss von kurzwelligem Licht färbt sich die Verbindung unter Arsenabscheidung braunrot. Zur Charakterisierung der Substanz wurde das IR-Spektrum im NaCl- und CsBr-Bereich aufgenommen. In dem relativ einfachen IR-Spektrum fanden sich Banden bei:

2895 = νCH (st), 2842 = νCH (st) 2786 = νCH (mst), 1462 = δCH_2 (mst), 1435 = δCH_2 (mst), 1410 = δCH_2 (S), 1150 = νC-N (st), 1062 = ? (S), 1025 = νC-N (sst), 765 = ϱCH_3 (sst), 467 = ? (sw), 429 = νAs-N (mst), 422 = νAs-N (mst) und 372 = νAs-N (st) +).

6) Einwirkung von Methyljodid auf $As_4(NMe)_6$

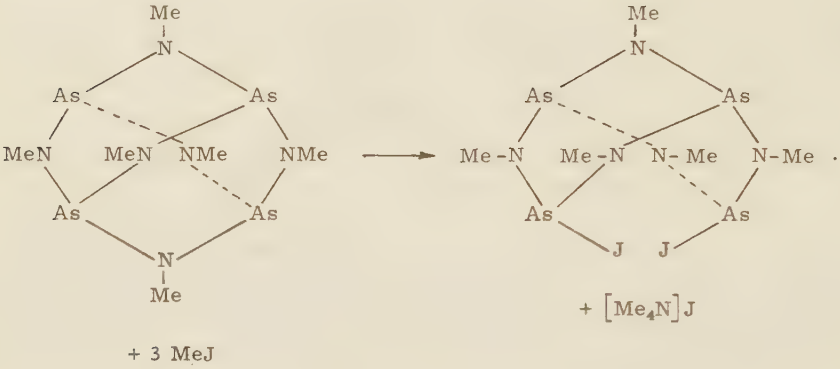
In der Literatur wird durch Umsetzung von PCl_3 mit Monomethylamin ohne Lösungsmittel, die unserem $As_4(NMe)_6$ analoge Phosphorverbindung $P_4(NMe)_6$ beschrieben [180], für die ebenfalls eine urotropinähnliche Struktur diskutiert wird. Die Einwirkung von Methyljodid auf $P_4(NMe)_6$ ergab das Addukt $P_4(NMe)_6 \cdot MeJ$. Da die As-N-Bindung instabiler als die P-N-Bindung ist, war die Spaltung der ersteren durch MeJ zu erwarten.

So wurde das $As_4(NMe)_6$ mit überschüssigem Methyljodid in Benzol 48 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss stehen gelassen. Der ausfallende weisse Niederschlag wurde als Tetramethylammonium-jodid $[Me_4N]J$ identifiziert. Aus dem Benzol konnte ein goldgelber Niederschlag isoliert werden, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel eines Tetrakis(arsen)-pentakis(methylimid)-dijodids $As_4(NMe)_5J_2$ zukommt. Deswegen und auf Grund

---

+) Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, sw = schwach, S = Schulter.
ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, ϱ = Knickschwingung.

der Ausbeuten ($[Me_4N]J$ = 97%, $As_4(NMe)_5J_2$ = 98%) lässt sich folgende Gleichung formulieren (Versuch 72):



Es wird also eine Monomethylamino-Gruppe unter Bildung zweier As-J-Bindungen aus dem $As_4(NMe)_6$ herausgespalten.

Die Verbindung $As_4(NMe)_5J_2$ schmilzt im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 161-163° unter Bildung einer roten Schmelze, die nach dem Abkühlen wieder in einen gelben Festkörper übergeht. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther wurde kein genauerer Schmp. gefunden. Löslich ist die Substanz in Benzol, unlöslich in Acetonitril, Petroläther und Äther. Von Wasser wird sie leicht hydrolysiert.

7) Einwirkung von Dipropyl-bromo-boran Pr_2BBr auf $As(OMe)_3$

Ist die As-NMe_2- im Vergleich zur P-NMe_2-Bindung aktiver, so scheint auch die As-OR- im Vergleich zur P-OR-Bindung reaktionsfähiger zu sein. Versuche von E. WIBERG und K. MÖDRITZER [181] zeigten, dass Trialkoxo-arsane $As(OR)_3$ durch Diboran glatt zum Arsenwasserstoff reduziert werden können:

$$2\ As(OR)_3 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ AsH_3 + 2\ B(OR)_3. \qquad (157)$$

Daher wurde eine Austauschreaktion gemäss

$$As(OMe)_3 + 3\ Pr_2BBr \longrightarrow AsBr_3 + 3\ Pr_2BOMe \qquad (158)$$

versucht, indem man zu Pr_2BBr in n-Hexan das unverdünnte $As(OMe)_3$ zutropfte. Die Umsetzung verlief stark exotherm (Versuch 73). Durch fraktionierte Destil-

lation wurde laut obiger Gleichung (158) $AsBr_3$ in 91proz. und die neue Verbindung Pr_2BOMe in 82proz. Ausbeute erhalten. Das Dipropyl-methoxo-boran Pr_2BOMe siedet bei 137-139°/719 Torr. Das gefundene Molgewicht entspricht der angegebenen Formel.

8) Einwirkung von Dipropyl-bromo-boran Pr_2BBr auf $As(OÄt)_3$

Chemisch reagieren die Äthyl-Verbindungen oft anders als die Methyl-Verbindungen. Daher wurde eine Umsetzung nach

$$3\ Pr_2BBr + As(OÄt)_3 \longrightarrow AsBr_3 + 3\ Pr_2BOÄt \qquad (159)$$

analog zu Versuch 73 durchgeführt (Versuch 74). In 88proz. Ausbeute erhielt man $AsBr_3$ und in 84proz. die neue Verbindung $Pr_2BOÄt$. Der Siedepunkt des Dipropyl-äthoxo-borans $Pr_2BOÄt$ lag bei 37°/9 Torr bzw. 146-150°/718 Torr. Das Molgewicht der Formel wurde kyroskopisch in Benzol bestimmt.

VI) Über Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$

Die Untersuchung von Organo-diphosphanen hat hauptsächlich in der letzten Zeit starke Impulse erhalten, als neue Methoden der zu ihrer Darstellung notwendigen Ausgangsmaterialien bekannt wurden. So wurde das von C. DÖRKEN [11] erstmals beschriebene Tetraphenyl-diphosphan Ph_4P_2 von W. KUCHEN und H. BUCHWALD [12] erneut bearbeitet. Ein Tetrakis(trifluormethyl)-diphosphan $(F_3C)_4P_2$ konnte von F. W. BENNET, H. J. EMELEUS und R. N. HASZELDINE [83], ein 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-diphosphan $Ph_2(Me)_2P_2$ von J. W. REESOR und G. F. WRIGHT [182], das Tetrapropyl-diphosphan - dessen physikalische Eigenschaften etwas zweifelhaft erscheinen - von W. KUCHEN und H. BUCHWALD [183], das Tetraäthyl-, Tetrabutyl- und Tetracyclohexyl-diphosphan von K. ISSLEIB und W. SEIDEL [12], das Tetramethyl-diphosphan Me_4P_2 von A. B. BURG [12] bzw. H. NÖTH [12] und das 1,2-Diphenyl-diphosphan $(PhHP)_2$ von K. ISSLEIB und D. JAKOB [184] dargestellt werden.

Von den Triphosphanderivaten sind das nur spektroskopisch als Zerfallsprodukt des Diphosphans nachgewiesene Triphosphan P_3H_5 [185] sowie die Verbindungen $(F_3C)HP\text{-}P(CF_3)\text{-}PH(CF_3)$ [186], PhHP-PPh-PHPh [187] und $Ph_2P\text{-}PPh\text{-}PPh_2$ [188] bekannt.

An cyclischen Phosphanen haben A. MICHAELIS [189] und dann W. KUCHEN und H. BUCHWALD [190] das Tetraphenyl-tetraphosphan Ph_4P_4, K. ISSLEIB et al. [191]

die Tetraalkyl-tetraphosphane R_4P_4, sowie W. MAHLER und A. B. BURG [186] das Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphan $(CF_3)_4P_4$ und das Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphan $(CF_3)_5P_5$ hergestellt.

Die analogen rein anorganischen Diphosphanderivate beschränken sich auf das von L. GATTERMANN [4] entdeckte Diphosphan P_2H_4, sowie auf das Tetrajodo-diphosphan P_2J_4 [9,192] und das Tetrachloro-diphosphan P_2Cl_4, welches A. BESSON und L. FOURNIER [8] entdeckten.

Nach den vorbereitenden Untersuchungen, die in den Kapiteln I-III beschrieben wurden, waren wir bestrebt, Diphosphane mit Liganden herzustellen, die durch Substitution variierbar sind. So wurde die Synthese des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$ in Angriff genommen.

Die Synthese der P-P-Bindung in den Organo-diphosphanen lässt sich auf verschiedene Weise durchführen. Die Phenylderivate können durch Kondensation von Diphenyl-phosphan Ph_2PH mit Diphenyl-chloro-phosphan Ph_2PCl [11,12,189,190] nach

$$Ph_2PCl + HPPh_2 \longrightarrow Ph_2P\text{-}PPh_2 + HCl \qquad (160)$$

gewonnen werden. Das Tetrakis(trifluormethyl)-diphosphan [83] entsteht bei der Einwirkung von Quecksilber auf Bis(trifluormethyl)-jodo-phosphan $(F_3C)_2PJ$:

$$2\ (F_3C)_2PJ + Hg \longrightarrow (F_3C)_2P\text{-}P(CF_3)_2 + HgJ_2. \qquad (161)$$

Die Tetraalkyl-diphosphane erhält man nach W. KUCHEN [183] durch Reduktion der Tetraalkyl-diphosphandisulfide mit Zink:

$$R_2\overset{\uparrow}{S}\overset{\uparrow}{S}P\text{-}PR_2 + 2\ Zn \longrightarrow R_2P\text{-}PR_2 + 2\ ZnS, \qquad (162)$$

oder nach K. ISSLEIB [12] durch Reduktion der Chloro-phosphane R_2PCl mit Natrium:

$$2\ R_2PCl + 2\ Na \longrightarrow R_2P\text{-}PR_2 + 2\ NaCl, \qquad (163)$$

das symm. Diphenyl-dimethyl-diphosphan $[Ph(Me)P]_2$ [182] durch Umsetzung von Methyljodid mit 1,2-Diphenyl-1,2-dinatrium-diphosphan:

$$Ph\text{-}\overset{|}{\underset{|}{P}}(Na)\text{—}\overset{|}{\underset{|}{P}}(Na)\text{-}Ph + 2\ MeJ \longrightarrow Ph(Me)P\text{-}P(Me)Ph + 2\ NaJ \qquad (164)$$

und das Tetramethyl-diphosphan durch Phosphinolyse von Dimethyl-dimethylamino-phosphan mit Dimethyl-phosphan nach:

$$Me_2P\text{-}NMe_2 + H\text{-}PMe_2 \longrightarrow Me_2P\text{-}PMe_2 + Me_2NH. \qquad (165)$$

1) Darstellung eines Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$ und eines Pentakis(dimethylamino)-triphosphans $P_3(NMe_2)_5$

Es wurde versucht, das gewünschte Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ durch Reduktion des Bis(dimethylamino)-chloro-phosphans $(Me_2N)_2PCl$ mit Alkalimetallen darzustellen. Ein Umsatz von Bis(dimethylamino)-chlorophosphan mit Lithium in Äther zeigte nur eine äusserst schwache Reaktion. Nach 20 Stunden Reaktionsdauer hatte sich nur sehr wenig Lithiumchlorid gebildet. Natrium erwies sich bei einem nicht zu grossen Ansatz als brauchbar, während Kalium zwar kräftig reagierte, jedoch neben Kaliumchlorid auch grössere Mengen uneinheitlicher Polymerprodukte und deshalb im grossen und ganzen unbefriedigende Ergebnisse lieferte +). Ein Ersatz des Bis(dimethylamino)-chloro-phosphans durch das entsprechende Bromo-phosphan erbrachte bei dieser Reaktion keine Vorteile. Deshalb wurde die Reduktion von Bis(dimethylamino)-chlorophosphan mit metallischem Natrium näher untersucht.

Die Umsetzungen sollten gemäss der Gleichung (166) zum Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan führen. Diese Reaktion stellt im Prinzip eine Art WURTZ-sche Synthese dar. Sie verläuft exotherm. Damit jedoch bei der Reaktion das gewünschte Produkt entsteht, muss man darauf achten, dass die Reaktionstemperatur nicht zu hoch ansteigt, weshalb die Umsetzung in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels und mit fein verteiltem Natrium durchgeführt wird. Hierbei erwies sich Petroläther (Sdp.: 60-70°) dem Diäthyläther als überlegen (Versuch 75).

Praktisch verfährt man so, dass man innerhalb von 4 Stunden das in Petroläther gelöste $(Me_2N)_2PCl$ zu in Petroläther suspendiertem Natrium unter Rühren in einer Stickstoff-Atmosphäre zutropfen lässt. Hierbei erwärmt sich das Reaktionsgemisch nur schwach. Bei jedem Ansatz fällt schon nach kurzer Zeit ein weisser Niederschlag von Natriumchlorid aus, der sich mit fortschreitender Reaktion immer mehr nach blauviolett verfärbt. Am Schluss der Umsetzung ist der in der Lösung suspendierte Niederschlag tief blauviolett. Die Färbung ist

---

+) Nach L.HORNER [193] reduzieren die Alkalimetalle nicht nur die P-Halogen-, sondern auch die P-O- und P-N-Bindung.

wohl auf Gitterfehlstellen im Kochsalzkristall zurückzuführen, die von überschüssigem, metallischem Natrium verursacht werden.

Nach der Vereinigung der Komponenten rührt man noch 2 Stunden, ebenfalls bei Raumtemperatur, weiter. Das Natrium, das sich während der Reaktion mit einer dunklen Schicht überzieht, wird wieder metallisch glänzend. Das Natriumchlorid wird unter Feuchtigkeits- und Luftausschluaa abfiltriert und das gelbe Filtrat auf Chlorid-Ionen geprüft. Sollte Chlorid vorhanden sein, so wird frisches Natrium zugegeben und noch ca. 1 Stunde lang gerührt. Dem Filtrat wird das Lösungsmittel i.V. entzogen und der Rückstand im HV destilliert.

Die einzelnen Fraktionen bestehen immer aus:

1) Tris(dimethylamino)-phosphan, das in einer Kältefalle abgefangen wird,
2) einer bereits in der Apparatur kristallisierenden Substanz, die bei 50° übergeht,
3) einem bei 85-90° destillierenden grünlich-gelben Öl und
4) nicht destillablen Polymerprodukten.

Auf Grund der Analysen, Molekulargewichte und der anschliessend beschriebenen Reaktionen konnte die Fraktion 2) als Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $(MeN)_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ und die Fraktion 3) als Pentakis(dimethylamino)-triphosphan $(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)\text{-}P(NMe_2)_2$ identifiziert werden, während 4) aus polymeren Dimethylamino-phosphanen $(PNMe_2)_n$ bestand. Die auftretenden Reaktionen sind also wie folgt zu formulieren:

$$2\,(Me_2N)_2PCl + 2\,Na \longrightarrow (Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 2\,NaCl \qquad (166)$$

$$4\,(Me_2N)_2PCl + 4\,Na \longrightarrow (Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)\text{-}P(NMe_2)_2 + P(NMe_2)_3 + 4\,NaCl \qquad (167)$$

$$2\,(Me_2N)_2PCl + 2\,Na \longrightarrow P(NMe_2)_3 + 1/n\,(PNMe_2)_n + 2\,NaCl. \qquad (168)$$

Wie sich im Verlaufe der Untersuchungen herausstellte, entsteht nur unter bestimmten Bedingungen das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan. In über 20 Versuchen entstand nur Tris(dimethylamino)-phosphan neben Polymerprodukten. Weder durch Variation der Reaktionstemperatur (Erhöhung bzw. Erniedrigung), noch der Ansatzmenge konnte die Umsetzung zunächst in Richtung des Diphosphans gelenkt werden. Des Rätsels Lösung war - felix qui potuit rerum cognoscere causas [+]) -, dass das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan nur dann isoliert werden kann, wenn eine quantitative Umsetzung, bezogen auf die

---

[+]) Vergil, Georgica 3, 284.

Phosphor-Halogen-Verbindung, erreicht war, da bereits Spuren von Halogenphosphan die Zersetzung des Diphosphans herbeiführen. Man kann dies z.B. dadurch zeigen, dass bei der Destillation von reinem Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan in Gegenwart eines Tropfen Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan praktisch nur Tris(dimethylamino)-phosphan und nicht destillierbare Polymerprodukte entstehen (vgl. S. 89f.).

Die Bildung des Pentakis(dimethylamino)-triphosphans und der Polymerprodukte bei der Darstellung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans wird auf Seite 101f. diskutiert.

2) Eigenschaften der Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$

a) Das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$

Diese Verbindung zeigt in reinem Zustand eine stark ausgeprägte Kristallisationstendenz. Die schönen weissen, bis zu 2 cm langen Nadeln schmelzen kurz nach der Destillation bei 48°. Der Schmp. wurde nach zweimaliger Destillation im Hochvakuum bestimmt. Die Substanz färbt sich bei Raumtemperatur unter Umlagerung durch Bildung von $P(NMe_2)_3$ und Dimethylamino-polyphosphanen grösserer Kettenlänge ziemlich schnell gelblich (Versuch 76). Sie kann durch Einfrieren mit flüssiger Luft unzersetzt aufbewahrt werden. Die Zersetzung wird zwar durch Kühlen auf -10° stark verringert, jedoch nicht aufgehoben. Vor jeder Umsetzung mit Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan muss die Verbindung frisch destilliert werden. Sie reagiert mit Luft unter Bildung weisser Nebel, Erwärmung und Selbstentzündung. Wasser hydrolysiert sie nur langsam. Die entstehende Lösung reagiert dabei alkalisch. Die Verbindung löst sich in Diäthyläther, Hexan, Petroläther und Benzol.

b) Das Pentakis(dimethylamino)-triphosphan $P_3(NMe_2)_5$

Das Triphosphan ist ein gelblich-grünes Öl. Es zeigt kurz nach der Destillation im Hochvakuum (Sdp.: 85-90°) einen Schmelzpunkt von 18-20°. An der Luft entzündet es sich von selbst. Bei Raumtemperatur und bei tieferen Temperaturen lagert es sich wie das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan in Tris(dimethylamino)-phosphan und höhere Polymerprodukte um. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei intensiver nach gelb und der Schmp. sinkt verständlicherweise. Auch das Pentakis(dimethylamino)-triphosphan kann durch Einfrieren auf -190° konserviert werden.

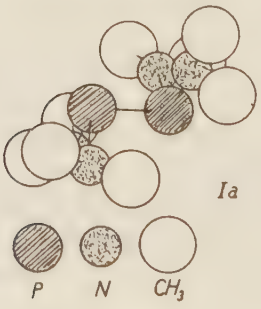
c) Die höheren Polymerprodukte $P_x(NMe_2)_y$

Die bei der Destillation zurückbleibenden, aus öligen und festen Substanzen bestehenden Produkte lassen sich in Benzol lösliche und in diesem Lösungsmittel unlösliche trennen. Beide Fraktionen, die hellgelben, in Benzol löslichen und die tiefer gefärbten, in Benzol unlöslichen, färben sich an der Luft dunkelrotbraun. Die Zusammensetzung der bei den verschiedenen Reduktionen erhaltenen Polymerverbindungen schwankt, was auf die Erhitzungstemperatur zurückzuführen sein dürfte. So ergeben die Analysen, dass auch in dem in Benzol löslichen Produkt, sicher keine Verbindungen mit reinen P-NMe_2-Ketten vorliegen. Der Stickstoffgehalt ist hier mit ca. 15% jedoch wesentlich höher als bei den in Benzol unlöslichen Stoffen, der dort um 9% liegt. Der Stickstoffwert für eine P-NMe_2-Kette beträgt 18.67%.

Mit einiger Sicherheit kann gesagt werden, dass die hier beschriebenen Polymerprodukte über Ketten- zu Band- und Blattstrukturen führen. Darüber wird auf Seite 101f. näher eingegangen.

3) Modelle des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$

Die IR-Spektren von $P_2(NMe_2)_4$ und $P_3(NMe_2)_5$ sind erwartungsgemäss dem des $P(NMe_2)_3$ im NaCl-Bereich sehr ähnlich. Ihre quantitative Auswertung ohne Raman-Aufnahmen ist wenig sinnvoll. Es ist jedoch anzunehmen, dass das Tetrakis-(dimethylamino)-diphosphan im wesentlichen in der trans-Konfiguration (Ia) vorliegt, da die Rotation um die P-P-Achse durch die sperrigen Dimethylamino-Reste stark behindert wird. Die trans-Konfiguration dürfte auch energetisch günstiger als die cis-Konfiguration (Ib) sein:



4) Additionsreaktionen an $P_2(NMe_2)_4$

Ausser den eben beschriebenen allgemeinen Eigenschaften der Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$, ihrer Oxydationsempfindlichkeit und Disproportionierungstendenz, wurden die chemischen Eigenschaften des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans näher untersucht und das Verhalten gegenüber nucleophilen und elektrophilen Reagenzien studiert. Auch beim $P_2(NMe_2)_4$ ist zu berücksichtigen, dass Phosphor und Stickstoff je ein freies Elektronenpaar besitzen. Durch die beim Übergang in den vierbindigen Zustand auftretende Möglichkeit einer $p_\pi d_\pi$-Hybridisierung zwischen Phosphoratom und Stickstoff-Liganden, sollte der Phosphor als basischster Bestandteil mit einem nucleophilen Agens reagieren. Erweisen sich die Additionsprodukte des $P_2(NMe_2)_4$ wesentlich stabiler als das reine $P_2(NMe_2)_4$, so ist dies ein Kriterium dafür, dass die Addition am freien Elektronenpaar des Phosphors erfolgt ist.

a) Einwirkung von Sauerstoff

Während sich das $P_2(NMe_2)_4$ an der Luft entzündet, nimmt es bei der kontrollierten Oxydation 2 Atome Sauerstoff auf:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + O_2 \longrightarrow (Me_2N)_2\overset{\uparrow O}{P}\text{—}\overset{\uparrow O}{P}(NMe_2)_2. \qquad (169)$$

Die Umsetzung erfolgt durch Einleiten eines getrockneten Luftstromes in die Petrolätherlösung von $P_2(NMe_2)_4$ (Versuch 77). Da sich hier entgegen der Oxydation von $P(NMe_2)_3$ mit Sauerstoff (S. 16f.) eine exotherme Reaktion zeigt, wird das Reaktionsgemisch mit Eis gekühlt. Das Diphosphor(IV)säure-tetrakis(dimethylamid) $(Me_2N)_2P(O)\text{-}P(O)(NMe_2)_2$ wurde durch Destillation im HV in 50proz. Ausbeute erhalten. Der Siedepunkt liegt bei 128-130°/0.5 Torr. Das $(Me_2N)_4P_2{\cdot}2\,O$ ist in Alkohol, Äther und Benzol gut löslich. In Wasser löst es sich schwer und hydrolysiert langsam.

b) Einwirkung von Diboran

In der HV-Apparatur reagiert das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ mit Diboran in Äther im Molverhältnis 1:1 entsprechend der Gleichung:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow (Me_2N)_2\overset{\uparrow H_3B}{P}\text{—}\overset{\uparrow BH_3}{P}(NMe_2)_2. \qquad (170)$$

Das $(Me_2N)_4P_2 \cdot 2\,BH_3$ wurde in 96proz. Ausbeute als weisses Festprodukt erhalten (Versuch 78). Aus Petroläther kann es in Form klarer Kristalle isoliert werden, die sich langsam bei 132° zu zersetzen beginnen. Bei 144° tritt völlige Zersetzung unter Bildung braungelber Festkörper ein. Diese thermische Instabilität kommt nicht unerwartet, da die P-N- und die P-P-Bindung [12,147] durch die BH_3-Gruppe gespalten werden kann.

Die Anlagerung des dem Sauerstoff isoelektronischen BH_3-Moleküls an das Phosphoratom, kann aus der Verschiebung der B-H-Valenzschwingung von 2300 und 2360 cm^{-1} bei den vergleichbaren N-Trialkyl-borazanen $R_3N \cdot BH_3$ auf 2442 cm^{-1} beim $(Me_2N)_4P_2 \cdot 2\,BH_3$ gefolgert werden. Die thermische Stabilität und Hydrolysebeständigkeit sind weitere Argumente dafür.

Die Substanz schwimmt auf Wasser, in dem keine p_H-Änderung eintritt. Erst beim kräftigen Kochen reagiert die Lösung alkalisch. Mit verdünnten Säuren tritt nur eine schwache Wasserstoffentwicklung auf.

c) Einwirkung von Schwefel

Bezugnehmend auf die auf Seite 17f. dargelegten Ausführungen über Reaktionen von Schwefel an dreibindige Phosphorverbindungen, war eine leichte Addition von Schwefel an Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan zu erwarten. In der Tat lagern sich in Benzollösung leicht 2 Atome Schwefel an $P_2(NMe_2)_4$ unter Bildung von Dithiodiphosphor(IV)säure-tetrakis(dimethylamid) an:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 2\,S \longrightarrow (Me_2N)_2\overset{\uparrow S}{P}\text{-}\overset{\uparrow S}{P}(NMe_2)_2. \qquad (171)$$

Durch Abziehen des Benzols von der Lösung erhält man die noch unreine Verbindung in gelblichen Kristallen, die sich aus Petroläther umkristallisieren lassen (Versuch 79).

Die schönen, weissen und glänzenden Kristalle schmelzen bei 227° im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen. Beim langsamen Erhitzen tritt nur schwache Zersetzung auf. Im abgeschlossenen System sublimiert die Verbindung bei 165°.

Die Kristalle lösen sich gut in Benzol und Äther, schlecht in Methanol und Petroläther. Sie sind luftbeständig und werden von Wasser nicht hydrolysiert. Erst beim Kochen tritt Hydrolyse unter Abspaltung von Dimethylamin ein.

d) Einwirkung von Schwefelkohlenstoff

K. ISSLEIB und W. SEIDEL [12] berichten, dass sich Tetraäthyl- und Tetrabutyl-diphosphan in Äther mit Schwefelkohlenstoff umsetzen. Sie erhielten hierbei intensiv rote Lösungen, aus denen nur ölige Produkte zu isolieren waren. Eine Analyse des Additionsproduktes bzw. eine Angabe der Molverhältnisse der reagierenden Partner steht aus. Weitere Angaben über die Eigenschaften des Adduktes werden nicht gemacht.

Bei der Umsetzung von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan mit Schwefelkohlenstoff in Äther erhält man nach Abzug des Lösungsmittels ein tief rotbraunes Öl, das bemerkenswert stabil ist. Von dem in Dioxan gelösten Produkt konnte das Lösungsmittel bei Normaldruck (Sdp.: 101°) abdestilliert werden, ohne dass das Addukt zersetzt wurde. Die Analyse zeigte, dass pro Mol des Diphosphans 1 Mol CS_2 addiert wurde. An 2 Phosphoratome ist also eine Molekel Schwefelkohlenstoff gebunden. Alle Versuche, durch Variation der Versuchsbedingungen bzw. durch Umkristallisation ein möglicherweise kristallisiertes Produkt zu erhalten, scheiterten. Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Gleichung wiedergegeben (Versuch 80):

$$P_2(NMe_2)_4 + CS_2 \longrightarrow P_2(NMe_2)_4 \cdot CS_2. \qquad (172)$$

Die Verbindung löst sich gut in Dioxan, Benzol, Äther und Chloroform, schlecht in Cyclohexan, Petroläther und Dibutyläther. Mit Wasser tritt keine Hydrolyse ein. Erst beim Erwärmen beginnt die Lösung alkalisch zu reagieren.

5) Symmetrische Spaltungsreaktionen an der P-P-Bindung der Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$

Bei der Einwirkung von Halogen auf Organo-diphosphane R_4P_2 wurde von W. KUCHEN und H. BUCHWALD [12] und von K. ISSLEIB und W. SEIDEL [12] eine Spaltung der P-P-Bindung beobachtet. Es bilden sich hierbei keine Additionsverbindungen, die höchstens intermediär entstehen können. Eine analoge Spaltungsreaktion nach

$$Ph_4P_4 + 2\,J_2 \longrightarrow 2\,[Ph(J)P]_2 \qquad (173)$$

wird von H. HOFFMANN und R. GRÜNEWALD [194] beschrieben.

Da im Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan eine verhältnismässig labile P-P-Bindung vorliegt, war eine glatte Spaltung mit Sicherheit zu erwarten.

a) Einwirkung von Brom auf $P_2(NMe_2)_4$

Bei einem informatorischen Vorversuch wurde festgestellt, dass bei der Umsetzung von Brom mit Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan die P-P-Bindung zwar leicht gespalten wird, dass jedoch immer eine kleine Menge des Broms von dem entstehenden Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan gebunden wird, so dass mit einer einheitlichen Reaktion nach

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + Br_2 \longrightarrow (Me_2N)_2PBr + BrP(NMe_2)_2 \qquad (174)$$

nicht zu rechnen war. Deshalb wurde die Spaltung gemäss folgender Gleichung durchgeführt:

$$P_2(NMe_2)_4 + 2\ Br_2 \longrightarrow (Me_2N)_2PBr + (Me_2N)_2PBr_3. \qquad (175)$$

Das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan wird in einem indifferenten Lösungsmittel vorgelegt, zu dem man das in demselben Lösungsmittel gelöste Brom zutropfen lässt. An der Eintropfstelle bildet sich unter spontaner Entfärbung des Halogens ein heller Niederschlag, der zum grössten Teil wieder in Lösung geht (Versuch 81). Als Reaktionsprodukte entstanden die in Gleichung (175) angeführten Verbindungen. Das flüssige Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan und das kristalline Bis(dimethylamino)-phosphortribromid waren mit den nach anderen Verfahren dargestellten Verbindungen identisch.

b) Einwirkung von Brom auf $P_3(NMe_2)_5$

Um die Struktur des Pentakis(dimethylamino)-triphosphans zu sichern, wurde der Abbau mit Brom herangezogen. Auf Grund der Struktur einer P-P-P-Dreierkette war in Analogie zu Gleichung (175) folgender Reaktionsablauf zu erwarten:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)\text{-}P(NMe_2)_2 + 3\ Br_2 \longrightarrow$$

$$(Me_2N)_2PBr + BrP(NMe_2)Br + Br_3P(NMe_2)_2. \qquad (176)$$

Dieser Versuch (Versuch 82) wurde unter den Bedingungen des Versuches 81 durchgeführt. Es entstanden die nach Gleichung (176) zu erwartenden Verbindungen, die durch Analysen und Brechungsindices charakterisiert und in den geforderten Ausbeuten gebildet wurden.

Die entstandene Flüssigkeit konnte durch fraktionierte Destillation nicht quantitativ in ihre beiden Bestandteile getrennt werden, da wegen der Gefahr

einer Disproportionierung eine Destillation bei höherer Temperatur über eine grössere Kolonne nicht möglich war. Trotzdem kann man zweifellos sagen, dass es sich bei der Fraktion 1 der Destillation hauptsächlich um Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2, bei der Fraktion 2 um Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$ handelt. Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser entspricht ebenfalls diesen Verbindungen.

Durch diese Abbaureaktion ist die Struktur des Pentakis(dimethylamino)-triphosphans gesichert.

6) Asymmetrische Spaltungsreaktionen am $P_2(NMe_2)_4$

a) Einwirkung von Methyljodid

Bei der Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Organo-diphosphanen, kann eine einfache Quartärisierung wie beim Tetraäthyl-diphosphan zu Pentaäthyl-phosphonium(1+)-halogeniden - in Analogie zu Umsetzungen beim Tetramethyl-hydrazin [195] - stattfinden oder Spaltung der P-P-Bindung eintreten, wie beim Tetra(cyclohexyl)-diphosphan gemäss:

$$(Hex)_2P\text{-}P(Hex)_2\ ^{+)} + 3\ MeJ \longrightarrow \left[(Hex)_2PMe_2\right]J + \left[Me(Hex)_2PJ\right]J, \qquad (177)$$

in Analogie zu den Tetraorgano-diarsanen [196]. Deshalb wurde am Tetrakis-(dimethylamino)-diphosphan geprüft, welche der beiden Reaktionen stattfindet.

Zur Reaktion wurde das $P_2(NMe_2)_4$ mit Methyljodid im Molverhältnis 1:1 oder im Überschuss in Gegenwart von Diäthyläther bei -70° umgesetzt. Hierbei tritt nur eine sehr langsame Reaktion ein, wobei sich der ausfallende Niederschlag schon bei dieser tiefen Temperatur gelblich färbt. Nach Entfernung der Kühlung nimmt die Menge des ausfallenden Niederschlages rascher zu. Die Gelbfärbung intensiviert sich dabei. Nach 16stündiger Reaktionsdauer wurde der Niederschlag abfiltriert.

Der durch Umkristallisieren rein weiss erhaltene Niederschlag war mit einem aus Methyljodid und Tris(dimethylamino)-phosphan erhaltenen Methyl-tris(dimethylamino)-phosphoniumjodid identisch (Versuch 83). Die Umsetzung verläuft somit gemäss der Gleichung:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + MeJ \longrightarrow \left[MeP(NMe_2)_3\right]J + 1/n\ (PNMe_2)_n. \qquad (178)$$

+) Hex = Cyclohexyl = C_6H_{11}-

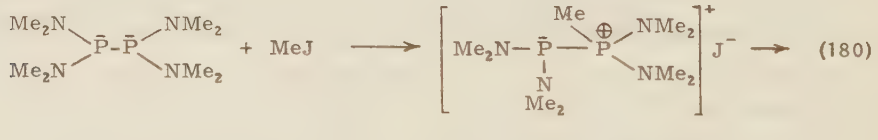
Eine Addition des Methyljodids erfolgt also formal erst nach vorausgegangener Disproportionierung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans nach:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 \longrightarrow P(NMe_2)_3 + 1/n\ (PNMe_2)_n. \qquad (179)$$

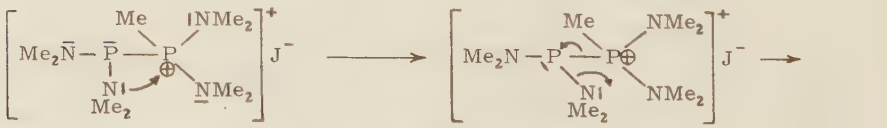
Die Menge des gebildeten Phosphoniumsalzes entspricht der nach Gleichung (178) zu erwartenden Menge. Das Polymerisationsprodukt $(PNMe_2)_n$ konnte, da es nur in geringfügiger Menge anfiel, nicht auf seine genaue Zusammensetzung untersucht werden, schloss sich aber qualitativ in seinen Eigenschaften den anderen Polymerprodukten an.

Das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan weicht also in seinem Verhalten gegenüber Methyljodid von dem des Vergleichsmaterials ab. Wie bereits erwähnt, disproportionierte sich das $P_2(NMe_2)_4$ auch in der Kälte, wenngleich äusserst langsam, zu Dimethylamino-polyphosphanen und Tris(dimethylamino)-phosphan (Gl. (179)). Man könnte nun annehmen, dass das Methyljodid das $P(NMe_2)_3$ als Phosphoniumsalz abfängt, um so den Zerfall zu beschleunigen. Die Reaktion findet jedoch langsam schon bei -70° statt, einer Temperatur bei der $P_2(NMe_2)_4$ stabil sein dürfte. Das MeJ sollte also auch chemisch in die Reaktion eingreifen können.

Methyljodid gibt mit Tris(dimethylamino)-phosphan das Phosphoniumsalz $[MeP(NMe_2)_3]J$, folglich sollte das MeJ auch mit dem $P_2(NMe_2)_4$ primär unter Quartärisierung reagieren. Der nach Gleichung (180) entstehende Phosphoniumzustand +) bedingt nun die asymmetrische Spaltung, indem der Stickstoff-Ligand des dreibindigen Phosphors an der Elektronenlücke des vierbindigen angreift (Gl. (181)):



(180)



(181)

+) Tetraalkyl-diphosphane reagieren mit überschüssigem Alkyljodid nach:

$$R_2P\text{-}PR_2 + R'J \longrightarrow [R_2P\text{-}PR_2R']J.$$

Der verbleibende dreibindige Phosphor zeigt weder eine CS_2-Reaktion noch eine Addition mit Schwefel [12].

Bei der Annahme unserer trans-Konfiguration Ia Seite 82f. dürften der beschriebenen asymmetrischen Spaltung auch keine sterischen Hindernisse im Weg liegen.

b) Einwirkung von PCl_3 und $(Me_2N)_2PCl$

Nach der erfolgreichen Komproportionierung von Tris(dimethylamino)-phosphan mit Trichloro-phosphan sollte diese Reaktion auf das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan übertragen werden, mit dem Ziel der Synthese des Tetrachloro-diphosphans. Die Umsetzung sollte nach folgendem Schema verlaufen:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 4\ PCl_3 \longrightarrow Cl_2P\text{-}PCl_2 + 4\ Me_2NPCl_2. \qquad (182)$$

Führt man die Reaktion bei -78° durch, so färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Nach dem Abfiltrieren der ausgefallenen orangegelben Polymerprodukte konnte aus der flüssigen Phase Trichloro-phosphan PCl_3 und Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 isoliert werden. Demnach verläuft die Reaktion im wesentlichen nach:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 4\ PCl_3 \longrightarrow 3\ Me_2NPCl_2 + 2\ PCl_3 + 1/n\ (PNMe_2)_n. \qquad (183)$$

Führt man die Reaktion demnach mit 2 Mol PCl_3 durch, so verläuft die Umsetzung nach der Gleichung:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 2\ PCl_3 \longrightarrow 3\ Me_2NPCl_2 + 1/n\ (PNMe_2)_n. \qquad (184)$$

Das gelbe Polymerprodukt $(PNMe_2)_n$ enthält neben Dimethylamino-Gruppen noch Halogen, wie die qualitative Prüfung zeigte (Versuch 84).

Die gesuchte Austauschreaktion erfolgte also nicht gemäss Gleichung (182), sondern führte zu einer Disproportionierung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans nach Gleichung (179). Diese wird offenbar durch die Einwirkung des Trichloro-phosphans stark beschleunigt. Die Synthese des P_2Cl_4 ist deshalb auf diesem Wege nicht möglich.

Aber nicht nur PCl_3 vermag das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan zu zersetzen, sondern auch das $(Me_2N)_2PCl$. Da in diesem Fall keine Komproportionierung mehr stattfinden kann, kommt es lediglich zu einer katalytischen Zersetzung des $P_2(NMe_2)_4$ nach Gleichung (179). Ein Tropfen Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan genügt, damit aus Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan nur mehr dessen Disproportionierungsprodukte $P(NMe_2)_3$ und $(PNMe_2)_n$ isoliert werden können (Versuch 85).

Das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan wird durch PCl_3 wesentlich schneller und bei tieferen Temperaturen zersetzt als durch $(Me_2N)_2PCl$. Ausserdem nimmt der Polymerisationsgrad des Produktes "$P_x(NMe_2)_y$" zu, da seine Farbe tiefer und sein Stickstoffgehalt umso geringer wird, je höher der Halogengehalt des zur Zersetzung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans führenden Halogenphosphans $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ (n = 1, 2 und 3) ist. Die bei der Einwirkung von Trichloro-phosphan auf Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan gebildeten Polymeren sind in Benzol nicht mehr löslich, während ein Teil der bei der Zersetzung mit $(Me_2N)_2PCl$ entstehenden Polymerprodukte in Benzol löslich ist.

c) Einwirkung von Chlorwasserstoff

Wie bei den zuletzt beschriebenen Versuchen tritt auch hier kein Ligandenaustausch unter Bildung von Tetrachloro-diphosphan nach

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 8\ HCl \longrightarrow Cl_2P\text{-}PCl_2 + 4\ Me_2NH\cdot HCl \qquad (185)$$

ein, sondern eine Disproportionierung des Diphosphans unter gleichzeitiger Spaltung der P-N-Bindung nach folgendem Schema (Versuch 86):

$$P_2(NMe_2)_4 + 8\ HCl \longrightarrow 1/n\ (PCl)_n + PCl_3 + 4\ Me_2NH\cdot HCl. \qquad (186)$$

Die Umsetzung erfolgt ohne Lösungsmittel in der HV-Apparatur. Das HCl kommt durch sukzessives Aufkondensieren zur Reaktion +), wobei man die Komponenten bei -90° abreagieren lässt. Das Reaktionsgemisch wird dabei schon gelblich, was auf die durch Gleichung (186) formulierte Zersetzung und Disproportionierung zurückzuführen ist. Die dort formulierten Produkte wurden bei der Aufarbeitung erhalten, wobei eine Trennung der nicht einheitlichen Polymerprodukte vom Dimethylamin-hydrochlorid naturgemäss nicht durchgeführt werden konnte.

Beim fraktionierten Destillieren in der HV-Apparatur konnten ca. 10-20 mg farbloser Kristalle isoliert werden, die bei -40° fest und bei -30° geschmolzen waren. Auf Grund dieser Eigenschaften könnte es das gesuchte P_2Cl_4 [8,13] sein. Die gebildete Menge war aber auch in erneuten Ansätzen zu gering, um eingehender untersucht werden zu können.

+) Kondensiert man einen Überschuss an HCl auf einmal auf $P_2(NMe_2)_4$ und lässt das Reaktionsgemisch auf -100° kommen, so ist die Umsetzung nicht mehr unter Kontrolle zu bringen, was zur Zerstörung der Gefässe führen kann.

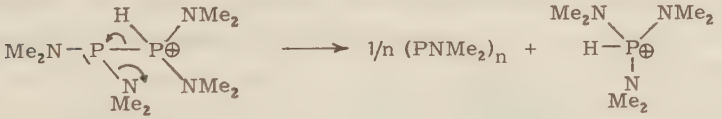
Bei der Umsetzung von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan mit Chlorwasserstoff in Äther bei -90° werden pro Mol $P_2(NMe_2)_4$ 2 Mol HCl aufgenommen:

$$P_2(NMe_2)_4 + 2\ HCl \longrightarrow P_2(NMe_2)_4 \cdot 2HCl. \qquad (187)$$

Der rein weisse Niederschlag färbt sich beim Auftauen gelbbraun und reagiert mit Wasser sehr heftig (Versuch 87). Eine Entscheidung, ob das bei -90° gebildete Salz $P_2(NMe_2)_4 \cdot 2\ HCl$ ein Diphosphonium(1+)-hydrogendichlorid $\left[(Me_2N)_4P_2H\right]^+HCl_2^-$ oder ein Diphosphonium(2+)-chlorid $\left[(Me_2N)_4P_2H_2\right]^{++}Cl_2^{--}$ ist, kann nicht getroffen werden.

Die aus Austausch- und Disproportionierungsreaktionen zusammengesetzte Gesamtreaktion (Gl. (186)) kann auf Grund der allgemein herausgearbeiteten Gesichtspunkte erklärt werden: Im Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan wird durch das Proton des Chlorwasserstoffs ein Phosphoratom quartärisiert (Gl. (188)), wodurch wie bei der Einwirkung von Methyljodid eine asymmetrische Spaltung eintritt (Gl. (188a)). Der entstehende Komplex $\left[(Me_2N)_3PH\right]^+$ ist der bei der Spaltungsreaktion von $P(NMe_2)_3$ mittels HCl (S. 26f.) formulierte protonenkatalysierte Übergangszustand, wodurch der weitere Reaktionsablauf wie dort zu formulieren ist. Auf das gebildete Polymerprodukt $(PNMe_2)_n$ kann nach Gleichung (188b) weiteres HCl unter Spaltung der P-N-Bindung einwirken:

(188)



(188a)

$$1/n\ (P\text{-}NMe_2)_n + 2\ HCl \longrightarrow 1/n\ (P\text{-}Cl)_n + Me_2NH \cdot HCl. \qquad (188b)$$

d) Alkoholyse von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan

Durch die Einwirkung von Äthanol auf Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan sollte nach

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 4\ \text{ÄtOH} \longrightarrow (\text{ÄtO})_2P\text{-}P(\text{OÄt})_2 + 4\ Me_2NH \qquad (189)$$

die Synthese eines Tetraäthoxo-diphosphans versucht werden. Wie das $P(NMe_2)_3$,

so reagiert auch das $P_2(NMe_2)_4$ nur langsam mit Äthanol. Nach dem Zusammengeben von $P_2(NMe_2)_4$ und ÄtOH tritt bei Raumtemperatur keine sichtbare Reaktion ein. Erst beim Erhitzen zum schwachen Rückfluss scheidet sich unter Dimethylamin-Entwicklung in zunehmendem Masse ein dunkelgrüner bis schwarzer Festkörper ab (Versuch 88). An flüchtigen Produkten konnte neben Me_2NH Triäthoxophosphan $P(OÄt)_3$ isoliert werden, jedoch kein $P_2(OÄt)_4$.

Auf Grund der Stoffbilanz lässt sich die Umsetzung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$17\ P_2(NMe_2)_4 + 64\ ÄtOH \longrightarrow 21\ P(OÄt)_3 + 64\ Me_2NH + P_{13}(NMe_2)_4(OÄt). \qquad (190)$$

Da $P_2(OÄt)_4$ ähnliche Zerfallserscheinungen wie $P_2(NMe_2)_4$ zeigen dürfte, sollte eine Synthese unter schonenderen Bedingungen möglich sein.

VII) Die isomeren Diphenyl-bis(dimethylamino)-diphosphane $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ und $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$

Bei der Betrachtung der thermischen Stabilität der Diphosphane lässt sich folgende Reihe aufstellen:

$$P_2Cl_4 < P_2(NMe_2)_4 < P_2H_4 < P_2J_4 < R_4P_2. \qquad (191)$$

Die Beständigkeit nimmt von links nach rechts zu, wobei als Faustregel zu gelten scheint, dass die Stabilität der Derivate des Diphosphans mit steigender Elektronegativität [+]) des Liganden abnimmt. Dazu müssen weiterhin sterische und mesomere Gesichtspunkte berücksichtigt werden. Uns interessierte die mögliche Stabilitätsänderung beim Ersatz der Dimethylamino-Liganden im Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan durch organische Reste. Auf Grund theoretischer Überlegungen (induktive und mesomere Effekte) wählten wir die Phenyl-Gruppe.

1) Das 1,1-Diphenyl-2,2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$

a) Darstellung und Eigenschaften

Als einfachste Synthesemöglichkeit für $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ bietet sich folgende Reaktion an:

$$Ph_2PNa + ClP(NMe_2)_2 \longrightarrow Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + NaCl. \qquad (192)$$

[+]) Elektronegativitätsdifferenzen nach M.L.HUGGINS [197]:
P-Cl = 1.00, P-N = 0.90, P-H = 0.05, P-J = 0.50 und P-C = 0.45.

Die Darstellung des Diphenyl-phosphan-natriums Ph_2PNa könnte durch Umsetzung von Triphenyl-phosphan Ph_3P mit Natrium unter Abspaltung eines Phenylrestes erfolgen [198]. Das hier verwendete Ph_2PNa wurde jedoch durch Rückflusskochen von Diphenyl-chloro-phosphan Ph_2PCl mit Natrium in abs. Dioxan hergestellt [199]:

$$Ph_2PCl + 2\ Na \longrightarrow Ph_2PNa + NaCl. \qquad (193)$$

Bei der Reaktion nach Gleichung (193) entstehen noch Nebenprodukte. Um diese zu entfernen, zieht man nach beendeter Umsetzung das Dioxan mit der Ölpumpe ab und destilliert auf den Rückstand abs. THF in dem sich das Ph_2PNa mit prächtig roter Farbe löst, während NaCl und die Nebenprodukte ungelöst zurückbleiben. Um bei der Umsetzung nach Gleichung (192) eine Spaltung des THF durch das sehr reaktionsfähige $(Me_2N)_2PCl$ zu verhindern, wurde das THF i.V. abgezogen und das Ph_2PNa in Benzol/Petroläther suspendiert. Dazu lässt man unter schwacher Kühlung das in Benzol gelöste $(Me_2N)_2PCl$ zutropfen. Es findet dabei in glatter Reaktion eine Umsetzung gemäss Gleichung (192) statt (Versuch 89).

Das $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ wurde in 74proz. Ausbeute erhalten. Es siedet bei 134°/0.3 Torr. Die Verbindung ist ein fast farbloses Öl. An der Luft wird sie heiss und raucht dabei kurze Zeit schwach. Mit Watte tritt Verkohlung ein. Löslich ist die Substanz in Benzol und Petroläther. Die angegebene Summenformel wird durch das gefundene Molekulargewicht bestätigt.

b) Einwirkung von Diboran

Bei der Umsetzung von $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ mit Diboran in Äther bei -10° wird eine glatte Reaktion entsprechend der Gleichung

$$Ph_2P\text{—}P(NMe_2)_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow Ph_2P(H_3B)\text{—}P(BH_3)(NMe_2)_2 \qquad (194)$$

erreicht (Versuch 90). Das $Ph_2P_2(NMe_2)_2 \cdot 2\,BH_3$ entstand in 94proz. Ausbeute als kristalline Verbindung. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther schmilzt sie bei 123°. Das gefundene Molekulargewicht entspricht der angegebenen Formel.

c) Einwirkung von Brom

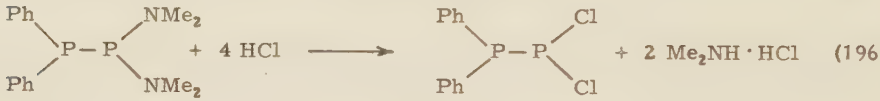
Eine glatte Spaltung der P-P-Bindung im $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ wird nach den beim Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan gemachten Erfahrungen (S. 86f.) gemäss

$$2\ Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 3\ Br_2 \longrightarrow 2\ Ph_2PBr + (Me_2N)_2PBr + (Me_2N)_2PBr_3 \quad (195)$$

erreicht (Versuch 91). Es wird also wieder ein Teil des Bis(dimethylamino)-diphosphans durch Brom als $(Me_2N)_2PBr_3$ abgefangen. Bei der Aufarbeitung wurde das Bis(dimethylamino)-phosphortribromid $(Me_2N)_2PBr_3$ in 83proz., das Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$ in 89proz. und Diphenyl-bromo-phosphan Ph_2PBr in 75proz. Ausbeute erhalten.

d) Einwirkung von Chlorwasserstoff

Durch die Einwirkung von HCl auf $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ sollte versucht werden, ob teilchlorierte Diphosphane mit Organylresten nach



(196)

stabil sind.

Hierzu wurde $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ mit Chlorwasserstoff in Äther bei -70° umgesetzt, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel. Die flüchtigen Bestandteile wurden von der Festsubstanz bei -55° im HV abdestilliert, wobei eine geringe Menge HCl zurückgewonnen wurde (Versuch 92). Auf Grund des erhaltenen Umsetzungsverhältnisses $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$: HCl wie 1 : 4 lässt sich die folgende Reaktionsgleichung aufstellen:

$$Ph_2P_2(NMe_2)_2 + 4\ HCl \longrightarrow Ph_2P_2(NMe_2)_2 \cdot 4\ HCl. \quad (197)$$

Aus dem leicht verfärbten Rückstand konnte im HV auch bei Raumtemperatur nichts mehr herausdestilliert werden. Er lässt sich jedoch durch Behandeln mit Benzol in eine ölige und eine feste Phase trennen. Die Identifizierung dieser Produkte war nicht möglich +).

Bei einer anderen Umsetzung wurde versucht, den bei -70° ausfallenden Niederschlag mittels einer Spezialfritte bei -50° abzufiltrieren. Aus dem anfänglich klaren Filtrat fiel jedoch nach einiger Zeit ein weiterer Niederschlag aus, der sich beim Abzug des Äthers im HV bei -50° in eine gelblich-braune und daher nicht weiter untersuchte Masse verwandelte.

Das gesuchte Produkt $Ph_2P\text{-}PCl_2$ konnte also nicht gefasst werden.

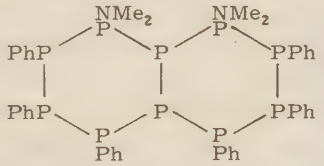
+) Auf Grund dieses qualitativen Verhaltens kann man das $Ph_2P_2(NMe_2)_2 \cdot 4HCl$ als $Ph_2P_2Cl_2 + 2Me_2NH \cdot HCl$ auffassen, wobei das $Ph_2P_2Cl_2$ weiter reagierte (Verfärbung).

2) Das 1,2-Diphenyl-1,2-bis(dimethylamino)-diphosphan $[Ph(Me_2N)P]_2$

a) Einwirkung von Natrium auf $Ph(Me_2N)PCl$

Durch Reduktion von Phenyl-dimethylamino-chloro-phosphan $Ph(Me_2N)PCl$ mittels Natrium sollte wie bei der Darstellung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans (S. 79f.) das $Ph(Me_2N)P-P(NMe_2)Ph$ synthetisiert werden. Das $Ph(Me_2N)PCl$ reagiert jedoch mit Natrium wesentlich träger als das $(Me_2N)_2PCl$. Erst beim Kochen in Benzol oder Dioxan trat Reaktion ein, die jedoch nur zu Zersetzungsprodukten führte. Etwas erfolgreicher gestalteten sich die Versuche bei Verwendung von turraxiertem Natrium.

Dazu wird ein Gemisch von $Ph(Me_2N)PCl$ und Na in Benzol 4 Stunden turraxiert (Versuch 93). Bei der Umsetzung erhitzt sich das Reaktionsgemisch. Das Benzol darf bei der Reaktion nicht zum Sieden kommen, da sonst totale Zersetzung eintritt. Nach dem Abkühlen trennt man die flüssige von der festen Phase durch Zentrifugieren, entzieht der Lösung das Benzol i.V. und versetzt die zurückbleibende Masse mit Petroläther. Dabei fiel ein Niederschlag der Zusammensetzung $Ph_{0.6}P_1(NMe_2)_{0.2} = Ph_3P_5(NMe_2)$ und dem Molekulargewicht von ca. 890 an. Dieser Substanz kommt eventuell die Strukturformel



zu (Molgew. gef. 888, 900; theor. 861).

Aus dem Filtrat wurde neben einer geringen Menge Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$ die gesuchte Verbindung $Ph(Me_2N)P-P(NMe_2)Ph$ in ca. 14proz. Ausbeute erhalten. Die Substanz siedet bei $150^o/0.5$ Torr und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 85^o. Da sie sich bei der Destillation im Kühler als weisse, kristalline Masse kondensiert, muss sie durch Erwärmen der Apparatur in die Vorlage getrieben werden. Statt einer Destillation kann man auch das stark eingeengte Filtrat scharf unterkühlen. Dabei kristallisiert das $[Ph(Me_2N)P]_2$ aus und kann aus der gekühlten Lösung abfiltriert werden.

Das $[Ph(Me_2N)P]_2$ ist in Benzol, Acetonitril und Chloroform gut löslich. Schwerer löst es sich in Petroläther, dessen Lösung bei Berührung mit Luft spontan trüb wird. Die reine Substanz zerfliesst an der Luft und riecht dabei unangenehm nach Phosphan.

b) Einwirkung von Quecksilber auf $Ph(Me_2N)PJ$

Mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Reduktionsverfahren ist das $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$ nur schlecht zugänglich. Der Grund hierfür dürfte weniger in der Instabilität der Verbindung liegen, obwohl das Auftreten von Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan einen Zerfall nach

$$Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph \longrightarrow 1/n\ (PhP)_n + PhP(NMe_2)_2 \qquad (198)$$

als möglich erscheinen lässt, sondern in dem bei erhöhter Temperatur stattfindenden Angriff des Alkalimetalls auf die P-N-Bindung. Daher wurde versucht, eine schonendere Reduktionsmöglichkeit zu entwickeln. Als solche bot sich die Einwirkung von Quecksilber auf $Ph(Me_2N)PJ$ an:

$$2\ Ph(Me_2N)PJ + Hg \longrightarrow Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph + HgJ_2. \qquad (199)$$

Die Darstellung von Phenyl-dimethylamino-jodo-phosphan $Ph(Me_2N)PJ$ erfolgt durch Einwirken einer ätherischen Lithiumjodidlösung auf $Ph(Me_2N)PCl$ in Äther bei -60°:

$$Ph(Me_2N)PCl + LiJ \longrightarrow Ph(Me_2N)PJ + LiCl. \qquad (200)$$

Es entsteht hierbei eine dunkelrote, fast klare Lösung, aus der beim Auftauen das Lithiumchlorid ausfällt. Auf eine Reinisolierung des Phenyl-dimethylamino-jodo-phosphans $Ph(Me_2N)PJ$ wurde verzichtet, da Jodo-phosphane mit ÄtO- (s.S. 98f.) oder Me_2N-Gruppen +) thermisch wenig stabil sind.

Die rotbraune Farbe des rohen $Ph(Me_2N)PJ$ verschwindet beim Schütteln mit Quecksilber und es entsteht eine glasige, hochviskose Masse. Diese wird mit Benzol behandelt. Die hierbei anfallende Festsubstanz ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Auf Grund von Analysen und des Schmp. von 210-215° wird sie als der schon auf Seite 31f. beschriebene Komplex $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$ ++) identifiziert. Die benzolische Lösung enthält polymeres Phenyl-phosphan $(PhP)_n$ (Versuch 94). Entsprechend der Gleichung

$$2\ Ph(Me_2N)PJ + Hg \longrightarrow PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2 + 1/n\ (PhP)_n \qquad (201)$$

+) Bei einem informatorischen Versuch wurde eine Umsetzung nach

$$(Me_2N)_2PCl + LiCl \longrightarrow (Me_2N)_2PJ + LiCl$$

durchgeführt. Dabei konnte das $(Me_2N)_2PJ$ im HV nur unter starker Zersetzung destilliert werden.

++) Der Komplex $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$ ist auch hier als dimere Verbindung $[PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2]_2$ aufzufassen.

entstand $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$ in 96proz. und $(PhP)_n$ in 84proz. Ausbeute.

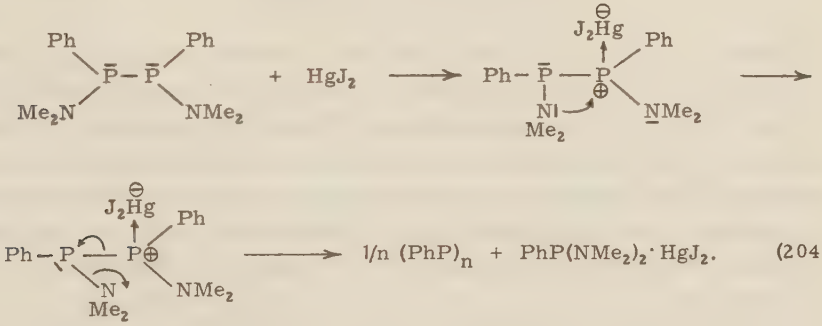
Bei der Einwirkung von Quecksilber auf Phenyl-dimethylamino-jodo-phosphan ist zunächst eine Reaktion nach

$$2\ Ph(Me_2N)PJ + Hg \longrightarrow (Ph(Me_2N)P)_2 \cdot HgJ_2 \qquad (202)$$

anzunehmen. Eine dem möglichen Komplex $\left[Ph(Me_2N)P\right]_2$ analoge Verbindung ist von K. ISSLEIB und G. SCHWAGER [200] in Form des $Ph_4P_2 \cdot CuCl$ beschrieben worden. Die Autoren stellen fest, dass die Komplexfreudigkeit der Diphosphane in der Reihenfolge

$$Ph_2P\text{-}PPh_2 < (Hex)_2P\text{-}P(Hex)_2\ ^{+}) < Ät_2P\text{-}PÄt_2 \qquad (203)$$

von links nach rechts zunimmt. Somit ist auch gegen die Komplexbildungstendenz des $\left[Ph(Me_2N)P\right]_2$ nichts einzuwenden. Bei der entstehenden Verbindung $\left[Ph(Me_2N)P\right]_2 \cdot HgJ_2$ quatärisiert das HgJ_2 jedoch ein Phosphoratom, wodurch auch hier die schon beim Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan (S. 88f.) beobachtete asymmetrische Spaltung eintritt:



Die Darstellung des 1,2-Diphenyl-1,2-bis(dimethylamino)-diphosphans $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$ in für präparative Verfahren annehmbaren Ausbeuten ist also auch nach dieser Methode nicht möglich.

VIII) Versuche zur Darstellung eines Tetraäthoxo-diphosphans $(ÄtO)_2P\text{-}P(OÄt)_2$

1) Das Diäthoxo-jodo-phosphan $(ÄtO)_2PJ$

Auf Grund der Elektronegativitätsdifferenzen der P-O- (1.35) und P-N-Bindung (0.90) sollte ein Tetraäthoxo-diphosphan $P_2(OÄt)_4$ instabiler als das synthetisierte Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan sein. Eine Synthese unter schonenden

+) Hex = Cyclohexyl = C_6H_{11}-

Bedingungen war entsprechend der Gleichung

$$2\ (ÄtO)_2PJ + Hg \longrightarrow (ÄtO)_2P\text{-}P(OÄt)_2 + HgJ_2 \qquad (205)$$

zu erwarten. Dazu wurde das Diäthoxo-jodo-phosphan $(ÄtO)_2PJ$ hergestellt.

Diese Verbindung erhält man durch Vereinigung von Diäthoxo-chloro-phosphan $(ÄtO)_2PCl$ in Äther mit einer ätherischen Lithiumjodidlösung bei -60^o:

$$(ÄtO)_2PCl + LiJ \longrightarrow (ÄtO)_2PJ + LiCl. \qquad (206)$$

Während bei -60^o das Reaktionsgemisch klar ist, scheidet sich ab -20^o Lithiumchlorid ab (Versuch 95). Durch Destillation im HV wurde das $(ÄtO)_2PJ$ in 87proz. Ausbeute erhalten. Der Siedepunkt liegt bei $45^o/0.01$ Torr bzw. $61^o/1$ Torr, wo die Destillation bereits von einer starken Zersetzung begleitet ist.

Das Diäthoxo-jodo-phosphan $(ÄtO)_2PJ$ ist ein gelbliches Öl, das an der Luft unter Hydrolyse sofort Jod abscheidet. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich allmählich.

2) Die Verbindung $P_2(OÄt)_4$

Nachdem sich das dargestellte $(ÄtO)_2PJ$ als thermisch wenig stabil erwies, was auch von dem zu synthetisierenden Tetraäthoxo-diphosphan $P_2(OÄt)_2$ zu erwarten war, versprachen Reduktionen von Diäthoxo-jodo-phosphan mit Queckssilber nach Gleichung (205) wenig Erfolg, was sich auch nach einigen Vorversuchen bestätigte [+]). Daher wurde analog der Darstellung von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan aus $(Me_2N)_2PCl$ und Na die Reduktion des Diäthoxo-chlorophosphans mit Alkalimetallen versucht z. B. entsprechend der Gleichung:

$$2\ (ÄtO)_2PCl + 2\ Na \longrightarrow (ÄtO)_2P\text{-}P(OÄt)_2 + 2\ NaCl. \qquad (207)$$

Die Versuche verliefen über lange Zeit trotz systematischer Variation der Versuchsbedingungen erfolglos. Entweder war das Filtrat nicht halogenfrei oder es wurde nur Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$ neben vielen Zersetzungsprodukten erhalten. Die Reduktionen wurden normalerweise in Petroläther durchgeführt und je Ansatz ca. 7 g $(ÄtO)_2PCl$ eingesetzt. Zwischendurch wurde Benzol als Lösungsmittel verwendet, was jedoch nicht zu besseren Resultaten führte. Die folgende Tabelle fasst die erfolglosen Umsetzungen zusammen:

[+]) Beim Durchmischen der Komponenten $(ÄtO)_2PJ$ und Hg mittels eines Wibromischers oder einer Schüttelmaschine trat eine rasche Zersetzung ein.

Metall	Reaktionsdauer Stdn.	Temperatur °C	Resultat
Na	48	20	halogenhaltig
Na	24	70	halogenhaltig
K	48	70	Zersetzung
K	48	20	halogenhaltig
Na/K-Leg. 3:7	24	-10	halogenhaltig
Na/K-Leg. 3:7	2	40	Zersetzung
Na/K-Leg. 8:2	12	20	halogenhaltig
Na/K-Leg. 8:2	24	50	Zersetzung
Na/K-Leg. 9:1	12	50	halogenhaltig
Na/K-Leg. 9.5:0.5	24	50	halogenhaltig
Na in Dioxan	2	101	Zersetzung

Die angeführten Reduktionen wurden mit in Toluol geschmolzenen und zerkleinerten Alkalimetallen durchgeführt. Darauf wurde die Versuchsreihe mit feinst verteilten Metallen fortgesetzt. Bei Verwendung eines Turrax ohne Geschwindigkeitsregler verliefen die Umsetzungen erfolglos oder mit nicht reproduzierbaren Werten. So wurden die Reaktionen mit Hilfe eines Ika-Ultra-Turrax mit Geschwindigkeitsregler versucht. Angefangen wurde auch hier wieder mit Natrium in Petroläther. Während die Reduktionen bei -30°, 0° und 20° nur halogenhaltige Filtrate oder Zersetzungsprodukte lieferten, konnte bei 40° eine Substanz isoliert werden, die der analytischen Zusammensetzung $P_2(OÄt)_4$ entsprach. Der Versuch war während 10 aufeinanderfolgenden Ansätzen reproduzierbar.

Bei der Durchführung der Reduktion turraxiert man das $(ÄtO)_2PCl$ mit vorzerkleinertem Natrium (Versuch 96), wobei ein schwarz-braunes Reaktionsgemisch entsteht. Nach Abzentrifugieren der festen von der flüssigen Phase sieht die Lösung gelb aus. Ihre Aufarbeitung durch Destillation im HV ergab in ca. 13proz. Ausbeute eine Verbindung der Zusammensetzung $P_2(OÄt)_4$, deren Formelgewicht durch Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt wurde. Der Siedepunkt liegt bei 65-68°/0.1 Torr. Das $P_2(OÄt)_4$ erwärmt sich an der Luft kräftig, wobei es sogar zum Qualmen kommen kann. Es riecht phosphanartig und reduziert langsam Silber-Ionen. Beim Aufbewahren bei Raumtemperatur tritt Zersetzung unter Abscheidung gelb-brauner Festkörper ein.

IX) Diskussion der Ergebnisse

Von der homologen Reihe der Dimethylamino-phosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$ konnten neben dem bekannten Anfangsglied $P(NMe_2)_3$ die beiden nächsten Glieder, $P_2(NMe_2)_4$ und $P_3(NMe_2)_5$, erstmals dargestellt und näher charakterisiert werden.

Während sich das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ gegenüber Schwefel genau so verhält wie das Anfangsglied und wie dieses je Phosphoratom ein Atom Schwefel anlagert, weist die Umsetzung mit Brom ein völlig anderes Verhalten im Vergleich zum Anfangsglied auf. Letzteres bildet mit den Halogenen sehr stabile Addukte $\left[(Me_2N)_3PX\right]^+X^-$ mit Phosphoniumstruktur, während es beim Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan zur Spaltung der P-P-Bindung kommt. Diese Reaktion konnte zum Konstitutionsbeweis herangezogen werden.

Zunächst überraschende Ergebnisse erhielten wir bei der Einwirkung von Methyljodid, Chlorwasserstoff und den Chloro-phosphanen $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ auf Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan. In allen Fällen erhält man nur Disproportionierungs- bzw. deren Folgeprodukte und in keinem Falle neue Derivate des Diphosphans.

Wie bereits erwähnt sind die niedrigen Glieder (n = 2 und 3) der Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$ thermisch wenig stabil. Sie zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam in $P(NMe_2)_3$ und $P_n(NMe_2)_{n+2}$ (n = 3-∞). Summarisch wird diese Disproprotionierung durch das Formelschema

$$P_n(NMe_2)_{n+2} \longrightarrow P(NMe_2)_3 + (n-1)\,P(NMe_2) \qquad (208)$$

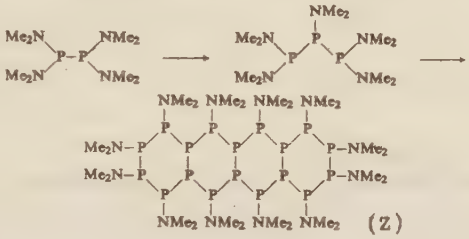
wiedergegeben, wobei nur die Endglieder der Disproprotionierung berücksichtigt sind.

Bei der Einwirkung der genannten elektrophilen Reagenzien erhält man stets das Polymerprodukt $(PNMe_2)_n$ bzw. $(PX)_n$ neben einem Derivat des $P(NMe_2)_3$. Die Zersetzung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans wird in diesen Fällen katalytisch beschleunigt.

W. MAHLER und A. B. BURG [183] erhielten bei der Zersetzung des Tetrakis-(trifluormethyl)-diphosphans Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphan und Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphan neben nicht definierten höheren Polymerisationsprodukten. Bei der bei wesentlich tieferer Temperatur vor sich gehenden Zersetzung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans entstehen kettenförmige Polymerisate, wie es die Bildung des Pentakis(dimethylamino)-triphosphans zeigt.

Dieser Unterschied wird wohl hauptsächlich dadurch bedingt, dass sterische und energetische Faktoren den Reaktionsablauf beeinflussen. Möglicherweise lässt die durch Dimethylamino-Liganden im Vergleich zu den Trifluormethyl-Liganden bedingte höhere Elektronendichte am Phosphoratom einen Bindungswinkel der Phosphoratome von 90°, der bei einem P-Vierring notwendig ist, schlecht zu, während dies bei den elektronenentziehenden CF_3- und Ph-Gruppen eher der Fall ist.

Der bei Raumtemperatur langsame Zerfall des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans weist auf eine schwache P-P-Bindung hin. Als Zersetzungsprodukte werden $P(NMe_2)_3$, $P_3(NMe_2)_5$ und Dimethylamino-polyphosphane erhalten, also dieselben Produkte, die man bei der Darstellung von $P_2(NMe_2)_4$ erhält.



(209)

(Z)

Aus dem polymeren Reaktionsprodukt lässt sich eine in Benzol lösliche, mit Petroläther fällbare Fraktion der Zusammensetzung $P_{18}(NMe_2)_{12}$ isolieren. Diese Verbindung besitzt vielleicht die Struktur (Z).

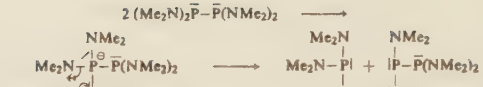
Die Bildung der hochpolymeren Dimethylamino-phosphane folgt sicher dem von J. R. VAN WAZER angegebenen "Reorganisation equilibrium":

$$3\ (Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 \rightleftharpoons 3\ P(NMe_2)_3 + 3\ Me_2NP< \qquad (210)$$

$$3\ Me_2NP< \rightleftharpoons P(NMe_2)_3 + 2\ P\lessdot \qquad (211)$$

Übergänge von der Ketten- zur Blattstruktur werden so leicht verständlich, da mit fortschreitender $P(NMe_2)_3$-Abspaltung sowohl Kettenwachstum als auch Vernetzung erfolgt.

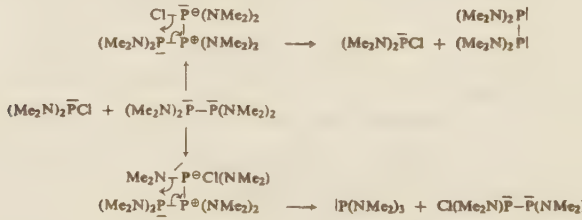
Um die Bildung des Triphosphans $P_3(NMe_2)_5$ und der höheren Polymerprodukte zu erklären, ist anzunehmen, dass 2 Moleküle $P_2(NMe_2)_4$ unter P-P-Verknüpfung miteinander in Reaktion treten:



(212)

In gleicher Weise führt dann die weitere Reaktion unter laufender Abspaltung von Tris(dimethylamino)-phosphan zu Dimethylamino-polyphosphanen.

Die durch Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan katalysierte Disproportionierung von $P_2(NMe_2)_4$ ist auf die grössere Elektrophilität dieser Verbindung im Vergleich zum $P_2(NMe_2)_4$ zurückzuführen, so dass dieses rascher mit $(Me_2N)_2PCl$ als mit sich selbst reagiert:



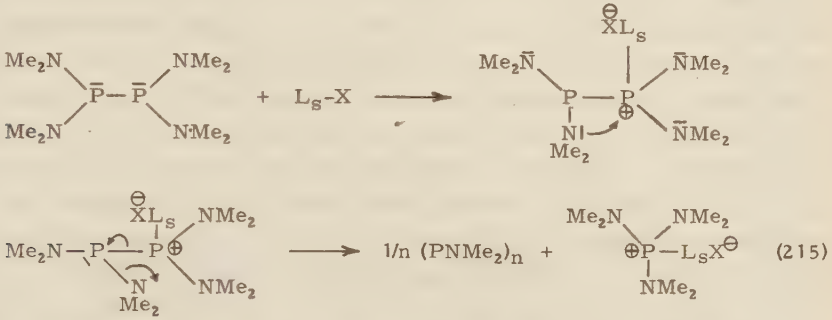
(213)

(214)

Neben einer nach aussen statischen Reaktion (Gl. (213)) wird nach Gleichung (214) Tris(dimethylamino)-phosphan abgespalten. Das gebildete $Cl(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)_2$ reagiert dann in gleicher Weise wie das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan weiter.

Die eben gemachten Ausführungen werfen Licht auf die Bildungsreaktion des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans (Gl. (166), (167) und (168)). Da man das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan zu überschüssigem Natrium zutropft, reichert sich zunächst das gesuchte Syntheseprodukt an. Mit fortschreitender Reaktion nimmt dessen Konzentration zu. Da es sich bei der Reaktion um eine Oberflächenreaktion handelt und das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan nicht sofort reduziert wird, kommt es in Konkurrenz zur Bildungsreaktion zur Zersetzung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans durch die Halogen-Phosphor-Verbindung. Ist in der ausreagierten Lösung noch etwas $(Me_2N)_2PCl$ vorhanden, so wird bei der anschliessenden Destillation nur $P(NMe_2)_3$ und Polymeres erhalten. Deshalb ist absolute Halogenfreiheit der Reduktionslösung für das Gelingen der Synthese entscheidend, und selbst dann ist es nicht möglich, bei der Reduktion nur Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ zu erhalten . Während der Reaktion wird ja schon die Disproportionierung eingeleitet, die auch durch die erhöhte Temperatur bei der Destillation gefördert wird. Die Ausbeute an Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan lag deshalb um 25%.

Während sich $P_2(NMe_2)_4$ gegenüber Sauerstoff, Schwefel, Diboran und Brom wie ein Tetraorganyl-diphosphan R_4P_2 verhält, findet sich keine Parallele für die durch die Einwirkung von Trichloro-phosphan, Chlorwasserstoff und Methyljodid auf $P_2(NMe_2)_4$ hervorgerufene Disproportionierung. Bezeichnet man die als Lewis-Säuren reagierenden Verbindungen PCl_3, HCl und MeJ als L_S-X, so kann folgender allgemeiner Reaktionsablauf für die asymmetrische Spaltung formuliert werden:

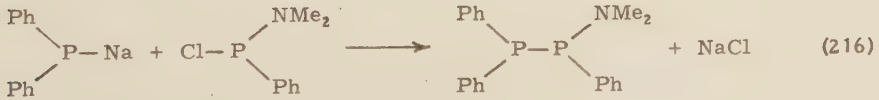


(215)

Ist L_S-X = MeJ, so entsteht das Phosphoniumsalz $[MeP(NMe_2)_3]^+J^-$, kennzeichnet L_S-X Chlorwasserstoff, so erhält man $[(Me_2N)_3PH]^+Cl^-$, das entsprechend den auf Seite 26f. gemachten Ausführungen weiterreagiert. Entspricht L_S-X dem PCl_3, so entsteht das System $P(NMe_2)_3 \cdot PCl_3$, dessen leichte Komproportionierbarkeit auf Seite 35f. beschrieben ist.

Diese sauer katalysierte Disproportionierung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans (asymmetrische Spaltung der P-P-Bindung) findet ihr Gegenstück in der von E. WIBERG und A. NEUMEIER [201] durchgeführten basenkatalysierten Disproportionierung der Disilane Si_2X_6, wobei z. B. Si_2Cl_6 ein Si_5Cl_{12} neben $SiCl_4$ liefert. Überhaupt scheinen "Sub"-Verbindungen mit "sauren" Liganden durch Lewis-Basen und "Sub"-Verbindungen mit "basischen" Liganden durch Lewis-Säuren disproportioniert werden zu können.

Von den Phenyl-dimethylamino-diphosphanen wurde das 1,1-Diphenyl-2,2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph_2P-P(NMe_2)_2$ und das 1,2-Diphenyl-1,2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph(Me_2N)P-P(NMe_2)Ph$ synthetisiert. In ihnen zeigt die Dimethylamino-Gruppe eine analoge Aktivität wie im Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan. Es wäre zweckmässig, noch das 1,1,2-Triphenyl-2-dimethylamino-diphosphan nach



(216)

darzustellen und das Verhalten des Dimethylamino-Liganden gegenüber nucleophilen und elektrophilen Reagenzien zu studieren.

Die Zahl der Element-Element-Verknüpfungen zu Ketten oder Ringen ist beim Stickstoff, Phosphor, Silicium oder Sauerstoff im Vergleich zum Kohlenstoff ausserordentlich gering. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen die π-Bindungsenergie gleich der Energie der σ-Bindung ist [202], während sich bei P-P- oder N-N-Ketten die Energieen der π- und σ-Bindungen beträchtlich unterscheiden, was zur Stabilitätsminderung der Element-Element-Bindung führt. Ist also die Stabilität der P-P-Bindung vom π-Bindungscharakter abhängig, so erklärt dies den starken Ligandeneinfluss. Es wäre daher eine reizvolle Aufgabe, die Stabilität von P-P-Bindungen enthaltenden Substanzen systematisch in Abhängigkeit ihrer Liganden auf Grund elektrostatischer, mesomerer und sterischer Überlegungen zu studieren. Alle Gesichtspunkte müssen dabei gleichzeitig berücksichtigt werden. Geht man z.B. nur von elektrostatischen Effekten aus (S. 92f.), so kann damit nicht erklärt werden, wieso das Diphosphan $H_2P\text{-}PH_2$ instabiler als ein Tetraorganyl-diphosphan $R_2P\text{-}PR_2$ ist. Vielleicht sind auf Grund der Elektronegativitätsdifferenzen der P-Si- (0.25) oder P-S-Bindung (0.45) Verbindungen des Typs $(R_3Si)_2P\text{-}P(SiR_3)_2$ oder $(RS)_2P\text{-}P(SR)_2$ stabil.

C) Beschreibung der Versuche

I) Apparative Anordnungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen enthalten als Zentralatom hauptsächlich dreibindigen Phosphor, der luft- und hydrolyseempfindlich ist. Die Reaktionen, auch jene, bei denen nicht ausdrücklich darauf hingewiesen wird, mussten unter peinlichstem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer inerten Gasatmosphäre durchgeführt werden. Diese bestand aus Stickstoff, der entweder in einer vom Hersteller nachgereinigten Form oder nach der Reinigung in einem ca. 1 m hohen, heizbaren, mit einem Betex-Katalysator gefüllten Turm verwendet wurde. Die quantitative Trocknung erfolgte mit Hilfe von Calciumchlorid und Phosphorpentoxid.

Beim Umgang mit luftempfindlichen gasförmigen Substanzen wurde eine Hochvakuum-Apparatur nach A. STOCK [203] verwendet, deren Arbeitsweise H. LUX [204] ausführlich schildert.

Die Abtrennung eines Festkörpers von der flüssigen Phase unter Luftausschluss geschah durch Vakuumfiltration mit einer Umkehrfritte (Abb. 2). Für Filtrationen bei niedriger Temperatur wurde eine Fritte verwendet, die in ein Kühlbad gestellt werden konnte (Abb. 3). Das Filtrat wurde hier durch eine dickwandige Kapillare in das Auffanggefäss gesaugt.

Abb. 2

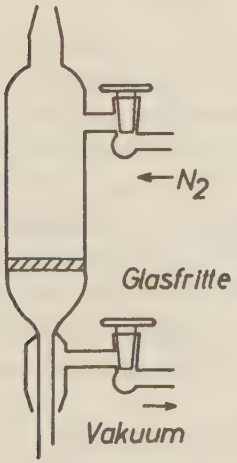
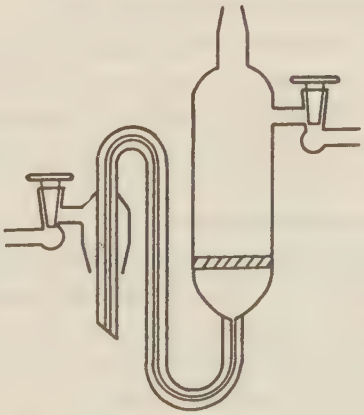


Abb. 3



Als Kühlbad wurde für -78.5° Trichloräthylen/Trockeneis oder das von G. BECK [205] angegebene Gemisch von Pentan, Propylalkohol und Methylcyclohexan, das bis auf -160° gekühlt werden kann, verwendet.

Mit Hilfe von Pyknometer wurde die Dichte von Flüssigkeiten bestimmt.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mit einer Kofler-Apparatur festgestellt, deren obere Erhitzungsgrenze bei 360° lag. Schmelzpunkte bei tiefen Temperaturen wurden mit dem von A. STOCK beschriebenen Schmelzpunktsapparat bestimmt.

Zu bemerken ist noch, dass die ermittelten Siede- und Schmelzpunkte nicht korrigiert sind.

II) Analysenmethoden

1) Arsen. Die As(III)-Verbindung wurde mit Wasser hydrolysiert, die Probe mit konz. HCl, sowie 2 Tropfen Methylrot versetzt, auf 60-70° erhitzt und mit 0.1n $KBrO_3$ bis zur Entfärbung der Lösung titriert.

2) Bor. Dieses wurde als Borsäure bestimmt [206]. Die zu analysierende Lösung wurde neutralisiert (Indikator Bromthymolblau). Nach Zugabe von 1-Mannit erfolgte Titration der sauren Lösung mit 0.1n NaOH.
Die Abtrennung des Bors von störenden Elementen geschah durch Abdestillation aus Methanol-Schwefelsäure als $B(OMe)_3$, das in Wasser zu Borsäure hydrolysiert wurde [207].
Sehr stabile Bor-Verbindungen wurden in einer Nickel-Bombe mit Na_2O_2 nach B. WURZSCHMITT [208] aufgeschlossen.

3) Halogene. Zur Halogenbestimmung wurden die mit Wasser sehr heftig reagierenden Substanzen mit wässrigen organischen Lösungsmitteln vorsichtig hydrolysiert. Die weniger reaktiven Verbindungen löste man direkt in dest. Wasser. Nach der Hydrolyse wurden die Verbindungen alkalisch verseift und reduzierende Proben mit H_2O_2 oxydiert. Die Titration der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung erfolgte mit 0.1n $AgNO_3$ nach VOLHARD.

4) Kohlenstoff/Wasserstoff. C/H-Bestimmungen organischer Reste wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des hiesigen Institutes durchgeführt. C/H-Analysen von Verbindungen mit vierbindigem Phosphor machten ferner Dr. Ing. A. SCHOELLER/Kronach und von dreibindigen Phosphorverbindungen A. BERNHARDT/Mühlheim-Ruhr.

5) Wasserstoff. Als nicht auskondensierbares Gas wurde der Reaktionswasserstoff über Ausfrierfallen in der HV-Apparatur abgetöplert und in einem bekannten Volumen mit Manometer bestimmt.

Hierfür gilt:

$$\text{mMol } H_2 = \frac{p \cdot v \cdot 273}{T \cdot 760 \cdot 22414}$$

p = Druck in Torr, v = Volumen in cm^3, T = Temperatur in ^oK.

6) Lithiumhydrid. Nach Hydrolyse der ätherischen Lithiumhydrid-Suspension wurde das gebildete Lithiumhydroxid mit 0.1n HCl titriert.

7) Stickstoff. Bestimmung durch Destillation nach KJELDAHL und Titration des Amins mit 0.1n HCl.
Der Aufschluss schwer zersetzlicher Substanzen erfolgte mit einem SeO_2/HgO-Gemisch in konz. H_2SO_4.
Neben dem KJELDAHL-Verfahren wurde Stickstoff nach DUMAS bestimmt.

8) Phosphor. Der Aufschluss der Monophosphane erfolgte mit Na_2O_2 in der WURZSCHMITT-Bombe. Di- und Polyphosphane wurden vor dem Aufschluss nach W.R.SIMMONS und J.H.ROBERTSON [209] mit Brom behandelt. Die Bestimmung des Phosphors in dem gebildeten Phosphat geschah entweder durch Fällung als Magnesiumammoniumphosphat und Auswaage als $Mg_2P_2O_7$ oder Fällung als Ammoniummolybdatophosphat und direkte Wägung des Niederschlags. In letzterem Falle wurde je nach der Konzentration an Phosphat, ein aliquoter Teil der Probelösung mit 30proz. Ammoniumnitratlösung und 25proz. HNO_3 versetzt. Nach dem Erhitzen gab man eine 3proz. Ammoniummolybdatlösung zu [210] und filtrierte nach dem Abkühlen den Niederschlag durch einen A_2-Porzellantiegel. Mit Ammoniumnitrat-haltigem und dest. Wasser wurde nachgewaschen und das Ammoniummolybdatophosphat bei 150° getrocknet, (log F = 0.21458 - 2).

9) Schwefel. Nach der Oxydation der schwefelhaltigen Verbindungen mit Na_2O_2 in der WURZSCHMITT-Bombe wurde das entstandene Sulfat als Bariumsulfat bestimmt.

10) Molekulargewichtsbestimmungen. Normalerweise wurde die kryoskopische Methode in Benzol nach BECKMANN angewandt. Die Bestimmungen der Molekulargewichte gasförmiger Substanzen erfolgte auf Grund der Gasdichte nach DUMAS.

III) Ausgangspräparate

Käufliche Präparate mussten vor ihrer Verwendung einer Reinigungsprüfung unterzogen werden. Der Reinheitsgrad wurde auf Grund der Schmelz- oder Siedepunkte sowie der quantitativen Analyse ermittelt. Besondere Sorgfalt wurde bei der Behandlung von hydrolyse- und luftempfindlichen Substanzen angewandt. Die Reinigung der flüssigen Materialien erfolgte durch fraktionierte Destillation über eine 60 cm lange Kolonne mit Dephlegmator. Gase wurden im Vorratsteil der HV-Apparatur aufbewahrt.

Sonstige Ausgangsmaterialien erhielt man durch Herstellung nach bekannten Verfahren. Wurden andere als in der Literatur angegebene Ausbeuten erhalten, so werden diese angegeben.

1) Tris(dimethylamino)-phosphan. In einem 2-Ltr.-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurden 1 Mol PCl_3 [+]) in 1 Ltr. abs. Äther vorgelegt. Unter guter Eiskühlung wurden innerhalb von 3 Stunden 6 Mol Dimethylamin durch Erwärmen mittels eines Fön eindestilliert. In exothermer Reaktion schied sich das $Me_2NH \cdot HCl$ ab. Nach der Vereinigung der Komponenten liess man noch eine Stunde ohne Kühlung weiter rühren. Das Hydrochlorid wurde unter Luftausschluss abfiltriert und gründlich mit Äther gewaschen. Dem Filtrat entzog man die Hauptmenge des Äthers bei Normaldruck in einer Stickstoff-Atmosphäre. Der Rest des Lösungsmittels wurde i.V. abdestilliert. Das zurückbleibende Produkt destillierte man i.V. oder bei Normaldruck in einer inerten Gasatmosphäre über eine 30 cm hohe Kolonne.
Ausbeute 61% d.Th., Sdp. 48.2°/10 Torr, Sdp. 161°/700 Torr (Lit. Sdp. 163.5°). Die folgenden Daten wurden neu bestimmt: Schmp. -44°; n_D^{20} 1.4660; D_4^{20} 0.895.

2) Tributylphosphan. W.C.DAVIES, P.L.PEARSE und W.J.JONES, J.chem. Soc. 1929, 1262.

3) Diphenyl-chloro-phosphan. a) W.A.HIGGINS, P.W.VOGEL und W.C.CRAIG, J.Amer.chem.Soc. 77 (1955), 1865; b) C.STUEBE, W.M.LESUER und G.R.NORMAN, J.Amer.chem.Soc. 77 (1955), 3527. Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ erhält man Diphenyl-dithio-phosphonsäure [a]. Eine Reinisolierung dieser Verbindung erfolgte nicht. Die benzolische Lösung wurde auf eine annehmbare Menge eingeengt, in die direkt ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet werden konnte [b]. Das ausfallende Ph_2PCl_3 wurde mit Phosphor zu PCl_3 und Ph_2PCl disproportioniert.

[+]) Wird besonders reines PCl_3 beansprucht, so ist dieses zur Entfernung von PCl_5 mit etwas weissem Phosphor unter Rückfluss zu kochen.

4) Phenyl-dichloro-phosphan. Organic Synth. 31 S. 89, New York (1951).

5) n-Butyllithium. W. FOERST: Neuere Methoden der präp. org. Chemie, S. 473, Verlag Chemie, Weinheim (1949).

6) Lithiumjodid. Die Apparatur bestand aus einem 500-ml-Kolben mit senkrecht stehendem Liebig-Kühler, dessen innerer Durchmesser möglichst gross gewählt wurde. Auf dem Kühler befand sich ein Claisen-Aufsatz. Durch dessen seitliche Ausschwenkung führte man einen schwachen Stickstoffstrom ein, während das Jod in die sich direkt über dem Kühler befindliche Öffnung gegeben wurde. Den Kolben beschickte man bei einem 0.5molaren Ansatz an J_2 mit 0.7 Mol feinst zermahlenem LiH in 250 ml Äther, wobei das Reaktionsgemisch magnetisch gerührt wurde. Die Zugabe des Jods erfolgte in dem Masse, dass der Äther ruhig siedete. Vom überschüssigen Lithiumhydrid wurde abfiltriert, und der Kolben des Filtrats mit Eis gekühlt. Die Aufbewahrung der ätherischen LiJ-Lösung erfolgte bei -10^{o}.

7) Phenylazid. L. GATTERMANN und H. WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, S. 250, Berlin (1956).

8) Diboran. G. KLEJNOT, Dissertation München 1955; H. J. SCHLESINGER und H. C. BROWN et al., J. Amer. chem. Soc. 75 (1953), 195.

9) Lithiumboranat. G. KLEJNOT, Dissertation München 1955; H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. 93 (1960), 928.

10) Trichloro-boran, Dipropyl-chloro-boran und Dipropyl-bromo-boran. Diese Substanzen wurden mir freundlicherweise von Herrn Dr. H. NÖTH zur Verfügung gestellt.

11) Triäthoxo-phosphan. I. MILOBEDZKI und A. SACHNOWSKI, Chem. Zentr. 1918, 911.

12) Diäthoxo-chloro-phosphan. H. G. COOK et al., J. chem. Soc. 1949, 2924. Durch Einwirkung von 1 Mol PCl_3 auf 2 Mol ÄtOH erhielt man das $(ÄtO)_2PCl$. Der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wurde von 2 Mol N-Dimethylanilin gebunden. Die Umsetzung erfolgte unter Eis-Kochsalz-Kühlung.

13) Trimethoxo-arsan. a) A. W. REITZ und R. SABATHY, Z. phys. Chem. (B) 41 (1938), 155; b) E. GRYSZKIEWIEZ-TROCHIMOWSKY und S. F. SIBORSKY, Bl. Soc. Chim. (4) 41 (1927), 1579.
In einem 1-Ltr.-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Thermometer wurden 3 Mol N-Cyclohexyl-dimethylamin und 3 Mol Methanol in 400 ml Äther vorgelegt und mittels Eis/Kochsalz gekühlt. Nun liess man 1 Mol $AsCl_3$ in 100 ml Äther so zutropfen, dass die Temperatur des Reaktionsgemischs 15^{o} nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe rührte man noch eine Stunde bei

Raumtemperatur weiter. Das Hydrochlorid wurde i.V. abgesaugt, mehrmals kräftig mit Äther nachgewaschen, dem Filtrat das Lösungsmittel i.V. entzogen und das zurückbleibende Produkt 4mal über eine Kolonne destilliert. Ausbeute 58% d.Th., Sdp. 127-128° (Lit. a) 129-130°, b) Sdp. 127-128°).

14) Triäthoxo-arsan. Die Darstellung erfolgte entsprechend dem $As(OMe)_3$. Als Alkohol wurde abs. Äthanol und als Base N-Dimethylanilin verwendet. Ausbeute 67% d.Th., Sdp. 82°/47 Torr und 167-168°, (Lit. a) Sdp. 66.5-67°, b) 167.5-168.5°).

15) Organische Lösungsmittel. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der bearbeiteten Substanzen war sorgfältigst auf die Verwendung von absoluten Lösungsmitteln zu achten.
Äther wurde mit $CaCl_2$ vorgetrocknet und über Natrium aufbewahrt. Durch Lithiumalanat wurden die letzten Spuren Feuchtigkeit entfernt. THF wurde über flüssiges Kalium (Schmp. 63°, Sdp. THF 68°) und Dioxan über geschmolzenes Natrium (Schmp. 98°, Sdp. Dioxan 101°) direkt in die Reaktionsgefässe destilliert. Benzol, Petroläther und n-Hexan absolutierte man mit Natrium oder Phosphorpentoxid.

IV) Über Reaktionen des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$

Versuch 1. Einwirkung von Chlor auf $P(NMe_2)_3$

Das Chlor wurde über P_2O_5 getrocknet und in über P_2O_5 getrocknetes und destilliertes Trichloräthylen eingeleitet. Der Halogengehalt der fast gesättigten Lösung wurde durch Versetzen mit wässriger KJ-Lösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mittels 0.1n $Na_2S_2O_3$ bestimmt.

4 g (24.5 mMol) $P(NMe_2)_3$ und 50 ml Äther wurden in einem Rundkolben mit seitlichem Gaseinleitungsrohr unter Stickstoff vorgelegt. Durch den seitlichen Hahn leitete man während der Umsetzung einen schwachen Stickstoffstrom. Die Lösung wurde mittels Trockeneis gekühlt und mit Hilfe eines Magnetrührers kräftig gerührt. Nun liess man 20 ml der mit 20 ml Diäthyläther verdünnten 2.45molaren (1.74 g = 24.5 mMol Cl_2), oben beschriebenen Chlorlösung langsam zutropfen. Es fiel sofort ein rein weisser Niederschlag aus. Nach der Vereinigung der Komponenten rührte man noch ca. 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter und filtrierte den Niederschlag i.V. ab. Dieser wurde kräftig mit Äther gewaschen, im Stickstoffstrom und dann i.V. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Ausbeute betrug 5.3 g = 92.4% d.Theorie.

Beim raschen Aufheizen bis auf 240° im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Stickstoff begann sich die Substanz bei 258° ganz leicht bräunlich zu färben und unter stärkerer Zersetzung bei 271° zu schmelzen. Die Zersetzung war bei dieser Temperatur noch nicht vollständig.

Die Resultate der Umkristallisationsversuche mit dieser Verbindung werden im Versuch 4 beschrieben.

Analyse

Zur Halogenbestimmung wurde die Verbindung durch kurzes Rückflusskochen mit verd. NaOH hydrolysiert. Die Halogenanalyse in dest. Wasser ergab 14.0% Chlor.

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %	
Cl	186.3	15.91 ml 0.1n $AgNO_3$	30.28	30.29	Alkalische Hydrolyse
Cl	201.8	8.48 ml 0.1n $AgNO_3$	14.90		Neutrale Hydrolyse
N	204.3	25.90 ml 0.1n HCl	17.76	17.97	

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ lagert in exothermer Reaktion Chlor an. Es entsteht das weisse, kristalline Tris(dimethylamino)-chloro-phosphoniumchlorid $[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$.

Versuch 2. Einwirkung von Brom auf $P(NMe_2)_3$

Die Umsetzung folget dem Schema der Darstellung der im Versuch 1 beschriebenen Verbindung. 4 g (24.5 mMol) $P(NMe_2)_3$ wurden in 40 ml abs. Äther vorgelegt, zu denen man 4 g (25.0 mMol) Br_2 in demselben Lösungsmittel zutropfen liess. In exothermer Reaktion fielen leicht gelbliche Kristalle an, die zweimal aus Nitrobenzol/Äther umkristallisiert und dann als weisse Nadeln erhalten wurden. Das gleiche Ergebnis lieferte die Umkristallisation aus Acetonitril/Äther.

Die Ausbeute war quantitativ.

Die Kristalle verfärbten sich im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter N_2 bei 246° und schmolzen unter kräftiger Zersetzung bei 254°.

Analyse

Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz kurze Zeit mit verd. NaOH unter Rückfluss gekocht. Bei der Hydrolyse mit dest. Wasser wurde ein Bromwert von 24.9% gefunden.

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %	
Br	90.7	5.59 ml 0.1n $AgNO_3$	49.25	49.48	Alkalische Hydrolyse
Br	180.4	5.62 ml 0.1n $AgNO_3$	24.90		Neutrale Hydrolyse

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ lagert in exothermer Reaktion Brom an. Es entsteht das Tris(dimethylamino)-bromo-phosphoniumbromid $[(Me_2N)_3PBr]^+Br^-$.

Versuch 3. Einwirkung von Jod auf $P(NMe_2)_3$

Die Versuchsdurchführung entsprach wieder Versuch 1. 6.3 g (24.8 mMol) J_2 wurden in 350 ml abs. Petroläther (Sdp. 60-70°) gelöst und die Lösung filtriert. Diese Lösung liess man zu 4 g (24.5 mMol) $P(NMe_2)_3$, die in 50 ml desselben Lösungsmittels gelöst waren, langsam zutropfen. Nach der Zugabe des Halogens war der Kolbeninhalt etwas bräunlich, worauf man ihn einige Zeit bis fast zum Sieden erhitzte. Die rohe Substanz wurde dreimal aus Acetonitril/Äther umkristallisiert. Sie war danach rein weiss.

Beim Erhitzen trat bei 150-155° eine intensive Gelbfärbung auf, ab 195° schied sich eine rotbraune Flüssigkeit am oberen Teil des zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchens ab. Bei 235-240° trat Verkohlung ein und bei 256-259° schmolz der ganze Inhalt zu einer schwarzrot-braunen Flüssigkeit zusammen.

Um ein nach Möglichkeit reineres Produkt zu erhalten, wurde eine Umsetzung in abs. Dioxan vorgenommen.

Die Umsetzung entsprach grundsätzlich dem vorher beschriebenen Schema. Es wurden jetzt 2.5 g (15.3 mMol) $P(NMe_2)_3$ in 40 ml und 4 g (15.8 mMol) J_2 in 60 ml Dioxan gelöst und vereinigt. Nach dem Abfiltrieren konnte aus der Mutterlösung durch Äther noch etwas Substanz gefällt werden. Das erhaltene Produkt war mit dem in Petroläther dargestellten identisch.

Die Reaktion wurde nun noch folgendermassen durchgeführt: 3 g (18.4 mMol) $P(NMe_2)_3$ wurden in 50 ml Äther vorgelegt und mit 4.7 g (18.5 mMol) J_2, die in 50 ml Benzol gelöst waren, nach dem üblichen Schema umgesetzt. Hierbei färbte sich jedoch der Kolbeninhalt bereits zu Anfang unter Abscheidung des erwarteten Niederschlages braun. Dieser wurde i.V. abfiltriert, worauf die Reaktion zu Ende geführt wurde. Das so erhaltene Produkt zeigte auch diesmal weder vor noch nach dem Umkristallisieren einen exakteren Zersetzungspunkt.

Die Ausbeute betrug bei dem Ansatz in Dioxan ohne den Rest in der Mutterlösung 6.05 g, das sind 94.7 % der Theorie, bezogen auf $P(NMe_2)_3$. Die Ausbeuten der anderen Ansätze waren quantitativ.

Analyse

Zur Jodanalyse wurde die Substanz kurze Zeit mit verd. NaOH erwärmt. Bei einer Hydrolyse mit dest. Wasser lag der Jodwert bei 58-59% d. Th..

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
J	145.1	6.96 ml 0.1n $AgNO_3$	60.88	60.87
N	74.9	5.40 ml 0.1n HCl	10.10	10.08

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ lagert in exothermer Reaktion Jod an. Es entsteht das Tris(dimethylamino)-jodo-phosphoniumjodid $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$.

Versuch 4. Umkristallisationsversuche am $[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$

Es wurde versucht, das Phosphoniumchlorid $[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$ aus Acetonitril/Äther umzukristallisieren. Dabei wurde festgestellt, dass das Phosphoniumchlorid mit Acetonitril wahrscheinlich eine lockere Additionsverbindung gab, die sich in Diäthyläther als farbloses Öl abschied. Daher wurde das ganze Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren in flüssiger Luft eingefroren. Nach dem Auftauen wurde die Prozedur wiederholt. Die so erhaltenen Kristalle wurden unter Luftausschluss abfiltriert, mit viel Äther gewaschen und 1 Stunde bei 30-40° im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Kristalle schmolzen bei 250-255°, waren also nicht ganz rein.

Bei dem Versuch, das Produkt aus Nitrobenzol/Äther umzukristallisieren, konnte das Lösungsmittel noch schlechter entfernt werden. Das Umkristallisieren aus Trichloräthylen/Äther ergab die besten Ergebnisse, jedoch keine Vorteile gegenüber der ursprünglichen Substanz.

Versuch 5. Einwirkung von Butanol auf $[Me_2N)_3PJ]^+J^-$

Das käufliche Butanol wurde über Natriumbutylat absolutiert und fraktioniert destilliert.

4.5 g (27.6 mMol) des Phosphoniumjodids $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$ wurden unter Stickstoff vorgelegt und mit 40 ml des gereinigten Alkohols vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde ½ Stunde unter Rückfluss gekocht, wonach 20 ml des

Butanols abdestilliert wurden. In dem erkalteten Rückstand schieden sich alsbald Kristalle von Dimethylamin-hydrojodid ab. Die Fällung wurde durch Zugabe von abs. Äther vervollständigt. Nach der Filtration des Niederschlags i. V. und Reinigung mittels Äther wurde das Filtrat durch Destillation vorsichtig in drei Teile (Äther, Butanol und Rückstand) zerlegt. Der Äther wurde verworfen, das Butanol mit den 20 ml der ersten Destillation vereinigt und der Rückstand i. V. destilliert.

Ausbeute $Me_2NH \cdot HJ$: 1.8 g = 96.4% d. Th. bezogen auf die Gleichung im Ergebnis.

Das $Me_2NH \cdot HJ$ wurde dreimal aus Butanol/Petroläther umkristallisiert. Die weissen Kristalle begannen mit spontanartig einsetzender Zersetzung bei 158° zu schmelzen.

Die hauptsächlich aus Butanol bestehende Fraktion wurde in etwas Methanol gelöst, worauf man kräftig mit Wasser verdünnte. Das sich abscheidende Butyljodid war noch mit Butanol verdünnt und schied sich daher an der Wasseroberfläche ab. In einem kleinen Scheidetrichter wurden die beiden Schichten getrennt. Daraufhin wurde die Prozedur wiederholt. Hierbei schied sich das Butyljodid unter dem Wasser ab. Zur weiteren Reinigung wurde der Vorgang nochmals wiederholt. Das so erhaltene Butyljodid wurde über einigen Körnchen $CaCl_2$ getrocknet und bei Normaldruck destilliert.

Ausbeute BuJ: 1.2 g, das sind 60.4% d. Th..

Sdp. 127°/716 Torr, n_D^{20} 1.4982 (Lit.: Sdp. 130.5°, n_D^{20} 1.5001).

Die hochsiedende Flüssigkeit wurde durch fraktionierte Destillation im Ölpumpenvakuum rein erhalten. Sie war farblos.

Ausbeute $(Me_2N)_2P(O)OBu$: 1.5 g = 66.7% d. Th..

Sdp. 52°/1 Torr, n_D^{20} 1.4412.

Analyse $Me_2NH \cdot HJ$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
J	234.0	13.52 ml 0.1n $AgNO_3$	73.33	73.36
N	4.298	0.314 ccm N_2 705 Torr/24°	7.79	8.10

Analyse $(Me_2N)_2P(O)OBu$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
N	2.820	0.357 ccm N_2 712 Torr/23°	13.68	13.45
C	4.632	7.705 mg CO_2	45.40	46.14
H	4.632	4.290 mg H_2O	10.36	10.17

Darstellung von Dimethylamin-hydrojodid

Zu Vergleichszwecken wurde das $Me_2NH \cdot HJ$ gemäss

$$Me_2NH + HJ \longrightarrow Me_2NH \cdot HJ$$

dargestellt.

Eine 70proz. Jodwasserstofflösung liess man auf P_2O_5 tropfen. Darauf wurde die Säure durch ein P_2O_5-Rohr in abs. Benzol destilliert.

Zu 10 ml einer 2.2molaren (2.81 g = 22.0 mMol) benzolischen Jodwasserstofflösung, die mit weiteren 20 ml abs. Benzol verdünnt wurden, leitete man das über NaOH-Plätzchen getrocknete Dimethylamin im Überschuss ein. Es fiel sofort ein durch Jod etwas verunreinigter Niederschlag von $Me_2NH \cdot HJ$ an. Die in quantitativer Ausbeute anfallenden Kristalle wurden aus Butanol/Diäthyläther umkristallisiert und sind mit den bei der Alkoholyse des Phosphoniumjodids $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$ erhaltenen identisch (Schmp. 158° unter Zersetzung).

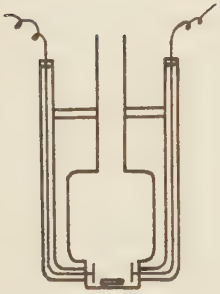
Ergebnis. Bei der Butanolyse des Tris(dimethylamino)-jodo-phosphoniumjodids $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$ bei 117.7° tritt eine Alkoholyse ein, bei der der dreibindige Phosphor die Isomerisierungsmöglichkeit mit Alkoxogruppen ausnützt und in den vierbindigen Zustand übergeht. Die resultierenden Produkte sind am einfachsten aus der Reaktionsgleichung zu entnehmen:

$$[(Me_2N)_3PJ]^+J^- + 2\ BuOH \longrightarrow (Me_2N)_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}OBu + BuJ + Me_2NH \cdot HJ.$$

Versuch 6. Leitfähigkeiten einiger Phosphoniumhalogenide

Mit Hilfe eines Leitfähigkeitsmessers der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim/Obb. wurden die Leitfähigkeiten ermittelt. Dazu löste man die Substanzen in Nitrobenzol, dessen Eigenleitfähigkeit bei 20° $9.26 \cdot 10^{-8}$ $[Ohm^{-1}cm^{-1}]$ betrug. Als Messzelle diente das skizzierte Gerät (Abb. 4).

Abb.4



Dieses wurde sorgfältig mit Stickstoff gefüllt und dauernd unter einem geringen Überdruck dieses Gases gehalten. Nach dem Einfüllen des Nitrobenzols wurde die Substanz zugegeben und das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Nachdem die Lösung homogen war, wurde der Rührer abgestellt und die Messung durchgeführt. Die Zellkonstante k des Gerätes wurde mittels einer 10proz. NaCl-Lösung bestimmt. Die spezifische Leitfähigkeit x einer solchen Lösung ist nach F. KOHLRAUSCH [222] bei 20° 0.1263 $[Ohm^{-1}cm^{-1}]$. Der gemessene Widerstand R des Gerätes betrug 99.0 Ohm. Also ist die Zellkonstante $k = x \cdot R = 1.25\ [cm^{-1}]$. Die Messungen wurden bei 20° durchgeführt. Die Berechnung der Mol-Leitfähigkeit erfolgte nach $\Lambda_V = V \cdot x \cdot 10^3$ $[Ohm^{-1}cm^2]$. V ist die Verdünnung in Litern, die 1 Mol des gelösten Stoffes enthalten. Die Dimension ist also Liter/Mol (Messergebnisse siehe S. 117).

Versuch 7. Einwirkung von Jodcyan auf $P(NMe_2)_3$

In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und T-Stück wurden 5.1 g (31.25 mMol) $P(NMe_2)_3$ in 40 ml abs. Äther in einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde magnetisch gerührt und mittels Eis gekühlt. Durch das T-Stück floss ein langsamer Stickstoffstrom. 4.8 g (31.39 mMol) JCN wurden in 40 ml Äther gelöst und dem $P(NMe_2)_3$ langsam zugetropft. Hierbei fiel ein leicht gelblich-brauner Niederschlag aus. Dieser wurde i.V. abfiltriert, im Stickstoffstrom und dann i.V. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an $P(NMe_2)_3 \cdot JCN$: 9.6 g = 97.2% d.Th..

Ein Teil der Substanz wurde aus abs. Acetonitril umkristallisiert. Es resultierten blassgelbe Kristalle. Nach raschem Aufheizen bis 200° wurde der Zersetzungspunkt bei 270° beobachtet.

CN-Analyse nach Liebig

mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
477.6	7.45 ml 0.1n $AgNO_3$	8.12	8.23

Die Substanz hydrolysierte an der Luft zu einem rotbraunen Öl.

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ addiert Jodcyan zum Phosphoniumsalz $[(Me_2N)_3PJ]^+CN^-$.

Messergebnisse zu Versuch 6

Substanz	ml	Verd.	Ohm^{-1}	Λ_v
$[MeP(NMe_2)_3]^+J^-$	10	185.4	$1.10 \cdot 10^{-4}$	25.47
Einw. 164.6 mg	20	370.8	$7.41 \cdot 10^{-5}$	34.34
	35	648.9	4.74 "	38.45
	55	1020	3.18 "	40.60
	80	1483	2.31 "	42.83
$[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$	10	259.6	$6.67 \cdot 10^{-5}$	21.62
Einw. 160.8 mg	20	518.7	4.39 "	28.45
	35	907.8	2.86 "	32.52
	55	1426	1.96 "	55.05
$[(Me_2N)_3PBr]^+Br^-$	10	207.7	$9.09 \cdot 10^{-5}$	23.61
Einw. 155.5 mg	20	415.5	5.81 "	30.20
	35	727.1	3.58 "	32.47
	55	1143	2.38 "	34.02
	75	1558	1.78 "	34.60
$[(Me_2N)_3PCl]^+Cl^-$	10	142.0	$1.08 \cdot 10^{-4}$	19.25
Einw. 164.9 mg	20	284.0	$7.19 \cdot 10^{-5}$	25.54
	35	496.9	4.59 "	28.50
	55	780.9	3.01 "	29.41
$[Ät_4N]^+J^-$	15	293.1	$3.85 \cdot 10^{-5}$	14.10
Einw. 131.6 mg	25	488.5	2.79 "	17.07
	45	879.3	1.67 "	18.41
	70	1368	1.13 "	19.40

Versuch 8. Einwirkung von Methyljodid auf $P(NMe_2)_3$

4 g (24.5 mMol) $P(NMe_2)_3$ und 50 ml abs. Äther wurden in einem 100-ml-Kolben unter Stickstoff vorgelegt. Dazu liess man 3.5 g (24.7 mMol) MeJ, die in 20 ml Äther gelöst waren, zutropfen. Nun rührte man noch ca. 2 Stunden mittels eines Magnetrührers und filtrierte dann den Niederschlag ab. Dieser wurde 2mal mit je 15 ml Äther gewaschen.

Die Ausbeute war mit 7.5 g quantitativ.

Die rohe Substanz begann bei 252° gelblich zu werden. Bei 276° wurde sie gräulich, sinterte und färbte sich mit zunehmender Temperatur dunkler. Bei 365° zeigte die Substanz noch keinen Schmelzpunkt. Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther war die Verbindung auch bei 360° noch weiss.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
J	194.0	6.35 ml 0.1n $AgNO_3$	41.55	41.59

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ lagert bei Raumtemperatur Methyljodid an. Es entsteht das Phosphoniumsalz $[MeP(NMe_2)_3]^+J^-$.

Versuch 9. Einwirkung von Sauerstoff auf $P(NMe_2)_3$

$P(NMe_2)_3$ wurde in einem 25-ml-Kolben, der mit Claisen-Aufsatz, Rückflusskühler ($CaCl_2$-Rohr) und Gaseinleitungsrohr versehen war, vorgelegt. Der Kolbeninhalt wurde magnetisch gerührt. Nun leitete man 1 Stunde einen mittels konz. H_2SO_4 getrockneten Luftstrom durch die Flüssigkeit. Das $P(NMe_2)_3$ hatte sich entsprechend dem unveränderten Brechungsindex nicht umgesetzt: gef. n_D^{20} 1.4658; Ausgangssubstanz: n_D^{20} 1.4660. Das Durchleiten von reinem Sauerstoff bei Raumtemperatur blieb ebenfalls ohne Erfolg. Daraufhin wurden 4.4 g (26.96 mMol) $P(NMe_2)_3$ im Reaktionskolben auf 120° (Ölbad) erhitzt und durch die Flüssigkeit $^1/_2$ Stunde Sauerstoff geleitet. Die anschliessende fraktionierte Destillation ergab:

Fraktion 1) Sdp. 49°/11 Torr, n_D^{20} 1.4655

Fraktion 2) Sdp. 117-119°/11 Torr, n_D^{21} 1.4572

(Lit.: Sdp. 120°/11 Torr, n_D^{25} 1.45702) [42,2]

Fraktion 3) Sdp. 115-125°/0.4 Torr.

1) war $P(NMe_2)_3$, von dem 2.4 g = 14.71 mMol zurückgewonnen wurden.

2) bestand aus $(Me_2N)_3PO$. Die Ausbeute betrug 0.90 g = 18.6% d. Th. .

Die 0.37 g der Fraktion 3) besassen den Sdp. der Verbindungen $(Me_2N)_4P_2O_2$ bzw. $(Me_2N)_4P_2O_3$ (Shradan) [42]. Sie konnten jedoch nicht eindeutig identifiziert werden.

Analyse von $(Me_2N)_3PO$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	2.778	4.140 mg CO_2	40.67	40.21
H	2.778	2.529 mg H_2O	10.19	10.13

Molekulargewicht von $(Me_2N)_3PO$ +)

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew.	gef.	theor.
171.8	0.224°		178.3	179.2
359.8	0.480°		174.6	179.2

Ergebnis. Trockener Sauerstoff reagiert erst bei erhöhter Temperatur mit Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ unter Bildung von Tris(dimethylamino)-phosphanoxid $(Me_2N)_3PO$.

Versuch 10. Einwirkung von Schwefel auf $P(NMe_2)_3$

Unter Stickstoff wurden 10 g (61.3 mMol) $P(NMe_2)_3$ in einem 25 ml Kolben vorgelegt und mittels eines Magnetrührers gerührt. 2 g (62.6 mMol) Schwefel gab man in kleinen Portionen zu, wobei die Addition in stark exothermer Reaktion erfolgte. Eine Temperaturerhöhung war für den Umsatz der letzten Schwefelmengen unerlässlich. Das entstehende Produkt wurde durch fraktionierte Destillation i.V. rein erhalten, wobei die Substanz schon in der Destillationsanlage in Form schöner Rauten kristallisierte. Die Kristalle wurden durch Erwärmen der Apparatur herausgelöst.

Ausbeute an $(Me_2N)_3PS$: 10.4 g, das sind 86.9% d.Th..

Sdp. 63°/1.2 Torr, Schmp. 29°.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
S	140.9	167.4 mg $BaSO_4$	16.32	16.42

+) Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt Die Berechnung erfolgte nach $M = (K \cdot S)/(L \cdot T)$ [211]. K ist die Lösungsmittelkonstante. Sie beträgt für Benzol 5.10. S = Gramm gelöste Substanz und L = Gramm Lösungsmittel. Falls nicht extra angegeben wurden 25 ml = 21.9 g Benzol verwendet.

Ergebnis. In stark exothermer Reaktion lagert Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ Schwefel an. Es entsteht das Tris(dimethylamino)-phosphansulfid $(Me_2N)_3PS$.

Versuch 11. Einwirkung von Phenylazid auf $P(NMe_2)_3$

In einem Dreihalskolben mit Gasableitungsrohr, Thermometer und Tropftrichter wurden 7.0 g (42.89 mMol) $P(NMe_2)_3$ vorgelegt. Beim vorsichtigen Zutropfen von 5.1 g (42.81 mMol) PhN_3 erwärmte sich unter Stickstoffentwicklung das Reaktionsgemisch. Sobald die Reaktionstemperatur 120° erreicht hatte, wurde eine Kühlung angebracht und die Reaktion zwischen 115-120° zu Ende geführt. Die resultierende ölige, rotbraune Flüssigkeit wurde i.V. destilliert.

Ausbeute 10 g = 91.7 % d.Th. an $(Me_2N)_3PNPh$.

Sdp. 127°/0.4 Torr, Schmp. 11.5°, n_D^{20} 1.5537, D_4^{22} 1.054.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde die Substanz in eine Kapillare gefüllt und der Taupunkt in sich erwärmendem Wasser bestimmt.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
N	2.260	0.448 ccm N_2 723 Torr/21°	21.90	22.03
P	240.1	103.4 $Mg_2P_2O_7$	11.99	12.18

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
317.6	0.285°	259.5	254.3
391.5	0.349°	261.2	254.3

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ reagiert mit Phenylazid unter Stickstoffentwicklung. Es bildet sich das Tris(dimethylamino)-phosphanphenylimid $(Me_2N)_3PNPh$.

Versuch 12. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $P(NMe_2)_3$

In einem 100-ml-Kolben wurden 4.4 g (27.0 mMol) $P(NMe_2)_3$ in 50 ml Äther unter Stickstoff vorgelegt, wobei die Menge des verwendeten Äthers variiert werden konnte. Die Reaktion ging mit mehr Äther langsamer und umgekehrt.

Zu der vorgelegten Lösung wurden 4.1 g (53.8 mMol) Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Nach der Vereinigung der Komponenten trat zunächst eine tiefviolette Färbung auf, die jedoch alsbald verschwand. Aus der so entstandenen, gelblichen Lösung schieden sich nach kurzer Zeit unter Erwärmung weisse Kristalle ab. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch 40 Minuten zum schwachen Rückflusskochen des Äthers erhitzt. Daraufhin wurden die Kristalle mittels einer Fritte abfiltriert, mit Äther zweimal gründlich gewaschen, im Stickstoffstrom und dann i.V. getrocknet.

Die Ausbeute betrug 8.1 g, das sind 92.2% d.Th., bezogen auf den Umsatz von 1 Mol Tris(dimethylamino)-phosphan mit 2 Mol CS_2.

Die Kristalle wurden bei 133° gelblich und zersetzten sich bei 146°. Diese Zersetzungspunkte änderten sich auch nach dem Umkristallisieren aus $CHCl_3$/Äther nicht.

Wurden $P(NMe_2)_3$ und CS_2 im Molverhältnis 1:1, 1:3 oder 1:4 eingesetzt, so entstand grundsätzlich immer die gleiche Verbindung. Im Rückstand konnte dann die überschüssige Komponente nachgewiesen werden.

Analyse

Zur Bestimmung von P und S wurden 155.3 mg Substanz in der WURZ-SCHMITT-Bombe aufgeschlossen. Das entstehende Produkt wurde in 100 ml Wasser aufgenommen. 25 ml, die 38.8 mg der Ausgangssubstanz enthielten, wurden auf Schwefel. 75 ml, das sind 116.5 mg, wurden auf Phosphor aufgearbeitet.

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
H	4.978	2.500 mg H_2O	5.62	5.75
C	4.978	5.560 mg CO_2	30.48	30.45
N	240.8	22.6 ml 0.1n HCl	13.15	13.32
P	116.5	41.6 mg $Mg_2P_2O_7$	9.95	9.82
S	38.80	115.7 mg $BaSO_4$	40.97	40.65

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
368.0	0.269°	318.6	315.5
263.7	0.189°	324.9	315.5

Ergebnis. Ein Mol Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ lagert in ätherischer Lösung exotherm 2 Mol CS_2 an. Es entsteht die Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 2\,CS_2$.

Versuch 13. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $P(NMe_2)_3 \cdot 2\,CS_2$

In einem 25-ml-Kolben wurden 3.6 g (11.4 mMol) $P(NMe_2)_3 \cdot 2\,CS_2$ mit 10 ml frisch destilliertem CS_2 vereinigt und $^1/_2$ Stunde unter Rückfluss gekocht. Man liess abkühlen, filtrierte die Festsubstanz ab und wusch mit kaltem CS_2 nach. Die Trocknung erfolgte im Stickstoffstrom und i.V. bis zur Gewichtskonstanz.

Ausbeute 4.3 g = 96.2% d.Th. für $P(NMe_2)_3 \cdot 3\,CS_2$.

Schmp. 165° unter Zersetzung im offenen Röhrchen und 172° unter Zersetzung im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C[+)]			27.4	27.60
H			4.5	6.33
N			11.0	10.73
S	60.3	216.0 g $BaSO_4$	49.21	49.13

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
90.5	0.054°	390.3	391.6

Ergebnis. Mol $P(NMe_2)_3 \cdot 2\,CS_2$ nimmt in reinem Schwefelkohlenstoff ein weiteres Mol CS_2 auf. Es entsteht die Verbindung $P(NMe_2)_3 \cdot 3\,CS_2$.

Versuch 14. Umsetzung von $Me_2N(S)CSNa$ mit Me_2NPCl_2

Ein 100-ml-Kolben mit Rückflusskühler wurde mit 2.5 g (17.14 mMol) Me_2NPCl_2 und 80 ml Benzol beschickt und mit 4.9 g (34.22 mMol) $Me_2N(S)CSNa$[212] versetzt. Die Umsetzung verlief schwach exotherm. Nach beendeter Zugabe rührte man noch kurze Zeit weiter. Dann erwärmte man den Kolbeninhalt und filtrierte das noch warme Gemisch i.V.. Der Rückstand wurde mehrmals mit Benzol erhitzt und filtriert.

[+)] Die C/H- und S-Analyse wurde dankenswerterweise von den Farbwerken Hoechst ausgeführt. Die Ein- und Auswaagen wurden nicht mitgeteilt.

Rückstand 2.2 g, bezogen auf NaCl = 109.8% d. Th.. Cl-Gehalt 53.44% (Einw. 112.6 mg, 16.97 ml 0.1n $AgNO_3$). Das entspricht einer Ausbeute von 1.94 g = 96.8% d. Th. an NaCl.

Dem halogenfreien Filtrat wurde das Benzol i. V. entzogen.

Ausbeute an $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$: 5.0 g = 92.5% d. Th..

Schmp. nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther 146-147° (Zersetzung).

Ergebnis. 2 Mol des Natriumsalzes der Dimethyl-dithiocarbaminsäure $Me_2N(S)CSNa$ setzen sich mit 1 Mol Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 unter NaCl-Abspaltung zum Dimethylamino-bis(dimethyl-dithiocarbamino)-phosphan $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ um.

Versuch 15. Alkoholyse von $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$

5.1 g (16.16 mMol) $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ und 20 ml abs. Äthanol wurden in einem 50-ml-Kolben unter magnetischem Rühren zum Rückflusskochen erhitzt. Nach kurzer Zeit entstand eine klare Lösung. Danach erhitzte man noch 5 Min. und liess dann abkühlen. Hierbei schied sich ein Teil des Ammoniumsalzes der Dimethyl-dithiocarbaminsäure in hellen Kristallen ab. Die Flüssigkeit wurde i. V. in eine Kühlfalle (-78.9°) destilliert und der kristalline Rückstand mit abs. Äther gewaschen.

Ausbeute an $Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2$: 3.7 g = 91.7% d. Th. (siehe Ergebnis).

Analyse $Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
N	170.3	20.3 ml 0.1n HCl	16.70	16.85
C	4.866	6.460 mg CO_2	36.22	36.11
H	4.866	3.690 mg H_2O	8.49	8.46

Um das $Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2$ zu charakterisieren, konnte es mit Jod zum Tetramethyl-thiuramdisulfid oxydiert werden. Dazu wurden 3.7 g (22.25 mMol) $Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2$ in 40 ml abs. Äthanol gelöst und mittels Eis gekühlt. Unter magnetischem Rühren liess man 2.9 g (11.42 mMol) J_2 in 40 ml abs. Äthanol zutropfen, wobei das Tetramethyl-thiuramdisulfid $Me_2NC(S)S\text{-}S(S)CNMe_2$ ausfiel.

Ausbeute an $[Me_2NC(S)S]_2$: 2.6 g = 97.2% d. Th..

Schmp. (aus $CHCl_3$/ÄtOH) nach raschem Erwärmen bis 140°: 152-156° unter Zersetzung (Lit. Schmp. 150-154°).

Aus dem Filtrat der $[Me_2NC(S)S]_2$-Darstellung wurde $Me_2NH \cdot HJ$ gewonnen.

Ausbeute an $Me_2NH \cdot HJ$: 3.5 g = 90.9% d. Th..

Analyse $Me_2NH \cdot HJ$ (aus BuOH umkristallisiert)

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
J	292.0	16.8 ml 0.1n $AgNO_3$	73.20	73.36

Die abdestillierte alkoholische Lösung und das Filtrat der $Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2$-Darstellung wurden über eine 15 cm lange, mit Raschig-Ringen gefüllte Kolonne bei Normaldruck unter Stickstoff destilliert. Bis zu einer Ölbadtemperatur von 170° gingen nur die Lösungsmittel über. Die Destillation des Rückstandes i. V. lieferte Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$.

Ausbeute an $P(OÄt)_3$: 2.2 g = 81.9% d. Th..

Sdp. 50°/12 Torr, n_D^{21} 1.415 (Lit.: Sdp. 48.9°/11 Torr, n_D^{20} 1.413).

In das bei der $P(OÄt)_3$-Gewinnung abdestillierte Lösungsmittel wurde zum Nachweis von CS_2 Dimethylamin im Überschuss unter Eiskühlung eingeleitet, wobei sich Kristalle abschieden, die mit dem oben beschriebenen Dimethylammoniumsalz der Dimethyl-dithiocarbaminsäure identisch waren.

Ausbeute $Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2$: 914 mg = 418.5 mg CS_2 = 68.0% des zu erwartenden CS_2.

Ergebnis. Durch Äthanol wird sowohl die P-N- als auch die P-S-Bindung im $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ gespalten. Es entstehen $Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2$, $P(OÄt)_3$ und CS_2 entsprechend der Gleichung

$$2\ Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2 + 6\ ÄtOH \longrightarrow 3\ Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2 + 2\ P(OÄt)_3 + CS_2.$$

Versuch 16. Einwirkung von Eisessig auf $P(NMe_2)_3$

Einen 100-ml-Zweihalskolben versah man mit Rückflusskühler ($CaCl_2$-Rohr) und Tropftrichter. Die Apparatur wurde gründlich mit Stickstoff ausgespült und mit 4.2 g (25.73 mMol) $P(NMe_2)_3$ in 30 ml Petroläther (Sdp. 50-70°) gefüllt. Das Reaktionsgemisch wurde magnetisch gerührt und mit Eis gekühlt. Nun liess man langsam 4.7 g (78.27 mMol) Eisessig zutropfen, wobei sich der Kolbeninhalt erwärmte. Nach der Vereinigung der Komponenten wurde das Gemisch ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Die Isolierung des gebildeten Acetdimethylamids $MeCONMe_2$ erfolgte durch Destillation über eine 15 cm hohe Raschig-Kolonne.

Fraktion 1) Sdp. 50-70°/721 Torr = Petroläther.

Fraktion 2) = $MeCONMe_2$; Sdp. 64°/14 Torr, n_D^{19} 1.4353 (Lit. Sdp. 83-84°/32 Torr, $n_D^{22.5}$ 1.43708) [213].

Ausbeute an $MeCONMe_2$: 6.3 g = 93.7% d. Th.,

Ausbeute an Rückstand: 2.2 g = 104.3%, ber. für H_3PO_3.

Der Rückstand bestand aus einem hochviskosen Öl in dem sich wenig orangefarbene, feste Polymerprodukte befanden. Auf Grund qualitativer Analysen enthielt er noch Amin.

Da orthophosphorige Säure beim Erwärmen nach

$$4\ H_3PO_3 \longrightarrow 3\ H_3PO_4 + PH_3$$

zerfällt [214] und sich die letzten Spuren Acetdimethylamid aus dem Rückstand auch nach kräftigem Erhitzen nur schwer entfernen lassen, wurde auf eine nähere Untersuchung dieses Rückstandes verzichtet.

Analyse Acetdimethylamid

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.632	9.30 mg CO_2	54.79	55.14
H	4.632	4.23 mg H_2O	10.22	10.41

Ergebnis. Eisessig spaltet die P-N-Bindung des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$ unter Bildung von Acetdimethylamid $MeCONMe_2$.

Versuch 17. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $P(NMe_2)_3$

Ein 250-ml-Kolben wurde mit Stickstoff gefüllt und mit 6.3 g (38.6 mMol) $P(NMe_2)_3$ in 150 ml abs. Äther beschickt. Zu der magnetisch gerührten und mit Eis gekühlten Lösung pipettierte man 50 ml einer 4.7molaren (8.57 g = 235.0 mMol) ätherischen Salzsäure langsam zu. Nach vollendeter Zugabe liess man noch 10 Stunden bei Raumtemperatur weiter rühren. Daraufhin wurde das ausgefallene Dimethylamin-hydrochlorid i.V. abfiltriert, mit Äther gewaschen und unter Luftausschluss getrocknet.

Die Ausbeute betrug 9.2 g = 97.4% d. Th..

Der ätherischen Trichloro-phosphan-Lösung wurde die Hauptmenge des Äthers durch fraktionierte Destillation über eine 40-cm-Kolonne bei Normaldruck entzogen. Der Rest der Lösung wurde mit flüssiger Luft eingefroren und mit einer Falle, die auf -70° gekühlt war, verbunden. Diese Falle wurde mit

einer weiteren, mit flüssiger Luft gekühlten gekoppelt. Das System wurde auf HV evakuiert und der erste Kolben auf -20° aufgetaut.

Ausbeute an PCl_3: 3 g, das sind 56,6% d. Th..

Sdp. 73°, n_D^{20} 1.510 (Lit.: Sdp. 74.5°, n_D^{20} 1.5110).

Der Rest an PCl_3 verblieb im Äther oder möglicherweise auch am Dimethylamin-hydrochlorid.

Ergebnis. Die P-N-Bindungen des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$ können durch HCl quantitativ gespalten werden.

Versuch 18. Äthanolyse von Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$

4.8 g (104.2 mMol) abs. Äthanol[215] wurden mit 4.2 g (25.73 mMol) $P(NMe_2)_3$ in einem 25-ml-Kolben mit seitlichem Gaseinleitungshahn unter Stickstoff vorgelegt. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler, der mit einer gekühlten Falle (-78.9°) verbunden war, versehen. Nun liess man das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluss kochen. Hierbei entwickelte sich Dimethylamin. Nach dem Abkühlen spülte man mit einem schwachen Stickstoffstrom das sich in der Apparatur befindende Dimethylamin in die Kältefalle.

Ausbeute an Dimethylamin: 3.4 g = 97.7% d. Th..

Durch Destillation über eine 10 cm lange, mit Glasperlen gefüllte Kolonne wurde das überschüssige Äthanol bei Normaldruck zurückgewonnen. Das gebildete $P(OÄt)_3$ wurde i.V. in eine gekühlte Vorlage destilliert.

Ausbeute an $P(OÄt)_3$: 3.4 g = 91.2% bezogen auf eingesetztes $P(NMe_2)_3$.

Sdp. 47°/10 Torr, n_D^{22} 1.4122 (Lit.: Sdp. 52°/14 Torr, n_D^{20} 1.4131).

Ergebnis. Beim Kochen mit Äthanol reagiert Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ zu Dimethylamin und Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$.

Versuch 19. Einwirkung von Anilin auf $P(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 2:1

Ein 50-ml-Zweihalskolben wurde mit Gaseinleitungsrohr und Rückflusskühler versehen, wobei letzterer wiederum mit einer Kühlfalle (-78.9°) verbunden war. Der Kolben wurde mit 5.0 g (30.6 mMol) $P(NMe_2)_3$ und 5.7 g (61.2 mMol) $PhNH_2$ beschickt. Durch das Gaseinleitungsrohr liess man einen sehr langsamen Stickstoffstrom fliessen. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches trat bei 75° eine kräftige Dimethylamin-Entwicklung ein. Liess diese nach, so erhitzte man auf 100°, jedoch nicht höher als 110°, bis die Gasentwicklung aufhörte, was insges. ca. 2 Sdtn. dauerte. Das in der Falle auskondensierte Dimethylamin wurde aus-

gewogen. Die Ausbeute betrug 2.6 g (56.67 mMol). Somit waren fast 2 Mol Dimethylamin je Mol $P(NMe_2)_3$ abgespalten worden. Zurück blieb ein gelbliches, viskoses Öl, das zur Entfernung von geringen Mengen Dimethylamin (0.64 g = 1.42 mMol) kurz auf 2 Torr evakuiert wurde. Das Molekulargewicht und die Phosphoranalyse des zurückbleibenden Öles sprechen für das Vorliegen von Dianilino-dimethylamino-phosphan $(PhNH)_2PNMe_2$.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	146.4	64.2 mg $Mg_2P_2O_7$	12.21	11.95

Molekulargewicht

mg Einw.	Δ T	Mol.-Gew. gef.	theor.
180.2	0.177°	237.1	259.3
240.8	0.246°	228.0	259.3

Eine Destillation des Öles gelang nicht, da die Substanz im Ölpumpenvakuum beim Erwärmen auf 100° Dimethylamin abspaltete. Dieses wurde bei -190° auskondensiert und wog 1.0 g = 22.18 mMol Me_2NH.

Die zurückbleibende Festsubstanz wurde in wenig Benzol gelöst und mit abs. Petroläther gefällt. Aus dem schmierigen Fällungsprodukt fiel beim kurzen Rückflusskochen eine kristalline Substanz aus. Ausbeute 1.0 g. Dem Filtrat wurde das Lösungsmittel entzogen und die zurückbleibende Masse petrolätherfeucht einige Tage unter Stickstoff stehen gelassen. Daraufhin wurde obiger Fällungsprozess wiederholt. Ausbeute 0.8 g kristalline Substanz.

Gesamtausbeute also 1.8 g = 27.4% bezogen auf PhNPNHPh, das durch Schmp. und Molekulargewicht identifiziert wurde.

Schmp. 248-250° (aus Benzol/Petroläther) (Lit. Schmp. 251-253°) [65].

Molekulargewicht $[PhNPNHPh]_2$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
119.1	0.066°	420.2	428.4
140.3	0.077°	424.3	428.4

Ergebnis. Lässt man 2 Mol Anilin mit 1 Mol Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ in der Hitze reagieren, so werden über das thermisch instabile

$(PhNH)_2PNMe_2$ insgesamt 3 Mol Dimethylamin abgespalten. Das "Phenylaminophosphorphenylimid" $[PhNPNHPh]_n$ entsteht in verschieden höher molekularen Formen. Ein Teil davon konnte als dimere Verbindung $[PhNPNHPh]_2$ isoliert werden.

Versuch 20. Einwirkung von Anilin auf $P(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 3:1

Das Reaktionsschema entsprach dem Versuch 19. Es wurden 5.0 g (30.6 mMol) $P(NMe_2)_3$ mit 8.6 g (92.3 mMol) $PhNH_2$ zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde so lange bis auf ca. 150° erhitzt bis die Dimethylamin-Entwicklung aufhörte.

Ausbeute an Dimethylamin: 3.9 g = 86.5 mMol.

Dem Rückstand wurde das nicht umgesetzte Anilin i.V. entzogen und die Aufarbeitung wie beschrieben durchgeführt.

Ausbeute an PhNPNHPh: 2.6 g = 39.6% bezogen auf $P(NMe_2)_3$.

Schmp. 149-151°.

Ging man mit der Reaktionstemperatur höher (170°), so färbte sich das Reaktionsgemisch leicht bräunlich. Es konnte dann in abs. Toluol aufgenommen werden, wobei es sich zeigte, dass nur sehr wenig hochpolymere Zersetzungsprodukte entstanden waren.

Ergebnis. Bei der Einwirkung von 3 Mol Anilin auf 1 Mol Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ kommen nur 2 Mol Anilin zur Reaktion. Ansonsten werden die gleichen Erscheinungen wie im Versuch 19 beobachtet.

Versuch 21. Umsetzung von CdJ_2 mit $P(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 1:2

In einem mit Stickstoff ausgespülten Kolben wurden 1.95 g (11.95 mMol) $P(NMe_2)_3$ in 40 ml Benzol vorgelegt und 2.19 g (5.98 mMol) CdJ_2 unter Stickstoff zugegeben, wobei mittels eines Magnetrührers gerührt wurde. Nach einiger Zeit entstand eine völlig klare Lösung. Nachdem man das Lösungsmittel i.V. entzogen hatte, verblieb ein weisser Rückstand, der in wenig Petroläther suspendiert und unter Luftausschluss abfiltriert wurde.

Ausbeute 3.95 g = 95.2%, bezogen auf $[(Me_2N)_3P]_2 \cdot CdJ_2$.

Die Substanz wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Schmp. 164 bis 167°. Sie zerlief an der Luft.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	11.467	8.549 mg CO_2	20.34	20.80
H	11.467	5.263 mg H_2O	5.14	5.24

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew.: gef.	theor.
230.8	0.079°	680.4	692.7
253.9	0.084	703.9	692.7

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Cadmiumjodid setzen sich im Molverhältnis 2:1 zu der Komplexverbindung $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot CdJ_2$ um.

Versuch 22. Umsetzung von CdJ_2 mit $P(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 1:1

Die Umsetzung erfolgte analog Versuch 21. 0.90 g (5.51 mMol) $P(NMe_2)_3$ wurden in 40 ml Benzol gelöst, wozu man 2.02 g (5.51 mMol) CdJ_2 gab. Das Reaktionsgemisch wurde mittels eines Magnetrührers 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es war dann noch stark trüb, wurde jedoch beim Erwärmen völlig klar.

Ausbeute 2.85 g = 97.7%, bezogen auf $(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2$.

Die Substanz wurde aus Benzol umkristallisiert. Schmp. im offenen Kapillarröhrchen 255-257° unter Orangefärbung.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	7.302	3.508 mg CO_2	13.11	13.61
H	7.302	2.181 mg H_2O	3.34	3.43

Molekulargewicht $\left[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2\right]_2$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
141.7	0.031°	1064	1058.9
149.4	0.031°	1122	1058.9

Bei der Molekulargewichtsbestimmung war jedes Mal nur eine Einwaage möglich, da schon bei ca. 300 mg Substanz in 25 ml Benzol der Komplex beim Abkühlen auskristallisierte.

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Cadmiumjodid setzen sich im Molverhältnis 1:1 zu der Komplexverbindung $\left[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2\right]_2$ um.

Versuch 23. Umsetzung von HgJ_2 mit $P(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 1:2

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 21. Es wurden 1.67 g (10.23 mMol) $P(NMe_2)_3$ mit 2.33 g (5.13 mMol) HgJ_2 umgesetzt.

Ausbeute 3.7 g = 92.5%, bezogen auf $(Me_2N)_3P_2 \cdot HgJ_2$.

Die Substanz kristallisierte aus Benzol/Petroläther in langen Nadeln. Schmp. 213-219° unter Zersetzung.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.328	2.896 mg CO_2	18.26	18.46
H	4.328	1.706 mg H_2O	4.41	4.65

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor. %
131.4	0.040°	765.0	780.9

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Quecksilber(II)-jodid setzen sich im Molverhältnis 2:1 zu der Komplexverbindung $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot HgJ_2$ um.

Versuch 24. Umsetzung von HgJ_2 mit $P(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 1:1

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 21. Es wurden 1.07 g (6.56 mMol) $P(NMe_2)_3$ mit 2.98 g (6.56 mMol) HgJ_2 umgesetzt. Man rührte das Reaktionsgemisch 6 Stunden bei Raumtemperatur und erwärmte dann kurze Zeit schwach. Die Verbindung war in kaltem Benzol unlöslich und erschien schwach grünlich.

Ausbeute 3.83 g = 94.6%, bezogen auf $(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2$.

Schmp. beim raschen Erhitzen im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen 235-238° unter Orangefärbung.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	9.482	3.997 mg CO_2	11.50	11.67
H	9.482	2.644 mg H_2O	3.12	2.94

Ergebnis. Setzt man Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Quecksilber(II)-jodid im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man die Komplexverbindung $[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2]_2$.

Versuch 25. Umsetzung von HgJ_2 mit $PhP(NMe_2)_2$ im Molverhältnis 1:2

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 21. Es wurden 1.05 g (5.38 mMol) $PhP(NMe_2)_2$ mit 1.22 g (2.68 mMol) HgJ_2 umgesetzt. Es entstand ein sehr voluminöses, weisses Pulver.

Ausbeute 2.20 g = 96.9%, bezogen auf $[PhP(NMe_2)_2]_2HgJ_2$.

Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Benzol: 186-190° unter leichter Zersetzung.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.152	4.300 mg CO_2	28.26	28.43
H	4.152	1.595 mg H_2O	4.30	4.06

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor. %
91.5	0.025°	852.3	844.9
70.0	0.018°	905.7	844.9

Ergebnis. Die Komplexverbindung $[PhP(NMe_2)_2]_2 \cdot HgJ_2$ wird bei der Einwirkung von 2 Mol Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$ auf 1 Mol Quecksilber(II)jodid erhalten.

Versuch 26. Umsetzung von HgJ_2 mit $PhP(NMe_2)_2$ im Molverhältnis 1:1

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 21. Es wurden 0.82 g (4.20 mMol) $PhP(NMe_2)_2$ mit 1.91 g (4.20 mMol) HgJ_2 umgesetzt. Man rührte 6 Stunden bei Raumtemperatur und erwärmte dann kurze Zeit schwach. Es fiel ein gelbliches, in Benzol unlösliches Pulver an.

Ausbeute 2.52 g = 92.3%, bezogen auf $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$.

Schmp. im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen 210-215° unter Gelbfärbung.

Bei der Umsetzung war es von grosser Wichtigkeit, dass man zuerst längere Zeit bei Raumtemperatur rührte. Erwärmte man kurz nach dem Zusammengeben der Substanzen, so erhielt man eine grössere Menge einer in Benzol löslichen Verbindung.

Analyse

Element	mg Einw.	mg Ausw.	gef. %	theor. %
C	7.677	5.161 mg CO_2	18.34	18.49
H	7.677	1.776 mg H_2O	2.59	2.64

Ergebnis. Die Komplexverbindung $[PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2]_2$ wird bei der Einwirkung von 1 Mol Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$ auf 1 Mol Quecksilber(II)jodid erhalten.

V) Reaktionen an Dimethylamino-halogeno-phosphanen $(Me_2N)_{3-n}PX_n$

Versuch 27. Einwirkung von Me_2NH auf PCl_3 im Molverhältnis 4:1

Das Umsetzungsschema entsprach der Darstellung von $P(NMe_2)_3$ (S. 108f.). 1 Mol (137.3 g) PCl_3 wurden in 1 Ltr. abs. Äther vorgelegt und mittels Eis gekühlt. War die Kühlung nicht intensiv genug, so entwich ein Teil des Amins, ohne sich umzusetzen. Innerhalb von 2 bis 3 Stunden wurden hier 4 Mol (180.3 g) Dimethylamin mittels eines Fönes eindestilliert. Der sich in exothermer Reaktion ausscheidende Niederschlag von Dimethylamin-hydrochlorid wurde abfiltriert, dem Filtrat der Äther entzogen und das Produkt i.V. über eine 30-cm-Kolonne fraktioniert destilliert.

Ausbeute 105 g, das sind 67.9% d.Th..

Sdp. 29°/1 Torr, Sdp. 184°/726 Torr (Zersetzung), n_D^{20} 1.5004, D_4^{20} 1.060, Schmp. -33°.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %	Molverh.
N	176.0	22.6 ml 0.1n HCl	17.99	18.12	1.998
Cl	126.0	8.10 ml 0.1n $AgNO_3$	22.79	22.94	1

Ergebnis. Die Halogenatome des Trichloro-phosphans PCl_3 lassen sich mittels Dimethylamin selektiv substituieren. Bei einem Einsatz von 4 Mol Dimethylamin auf 1 Mol PCl_3 entsteht das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$.

Versuch 28. Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit PCl_3 im Molverhältnis 2:1.

In einem 100-ml-Kolben wurden 10.0 g (61.27 mMol) $P(NMe_2)_3$ unter Stickstoff vorgelegt, zu denen man 4.2 g (30.58 mMol) PCl_3 portionsweise unter Rüh-

ren zugab. Die Reaktion war stark exotherm. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten erhitzt, wobei, dem hohen Siedepunkt des entstehenden Produktes Rechnung tragend, wegen der Zersetzungsgefahr ein Rückflusskochen nicht ratsam war. Das reine $(Me_2N)_2PCl$ wurde durch fraktionierte Destillation über eine 13-cm-Kolonne im Ölpumpenvakuum rein erhalten.

Ausbeute 13 g = 91.5 % d. Th..

Sdp. 29°/1 Torr, n_D^{20} 1.5005.

Ein Umsatz im umgekehrten Molverhältnis laut nachstehender Gleichung ergab die entsprechenden Ergebnisse:

$$P(NMe_2)_3 + 2\ PCl_3 \longrightarrow 3\ Me_2NPCl_2.$$

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Trichloro-phosphan PCl_3 lassen sich in exothermer Reaktion komproportionieren. Je nach der Wahl der eingesetzten äquivalenten Molmengen werden die Verbindungen $(Me_2N)_2PCl$ bzw. Me_2NPCl_2 erhalten.

Versuch 29. Einwirkung von Me_2NH auf PCl_3 im Molverhältnis 2:1

Die Umsetzung wurde wie die bei der Darstellung von $P(NMe_2)_3$ (S. 108f.) beschriebene ausgeführt. Es wurden hier 1 Mol (137.3 g) PCl_3 mit 2 Mol (90.2 g) Dimethylamin zur Reaktion gebracht.

Die Ausbeute betrug 100 g = 68.5 % d. Th..

Sdp. 38.8°/9 Torr, Sdp. 148°/726 Torr (Lit.: Sdp. 150°), n_D^{20} 1.5051, D_4^{20} 1.257, Schmp. -64°.

Ergebnis. Trichloro-phosphan PCl_3 und Dimethylamin reagieren im Molverhältnis 1:2 in exothermer Reaktion unter Bildung von Dimethylamino-dichlorophosphan Me_2NPCl_2.

Versuch 30. Einwirkung von Me_2NH auf PBr_3 im Molverhältnis 4:1

Entsprechend der Darstellung des $P(NMe_2)_3$ (S. 108) wurden 1 Mol (270.7 g) PBr_3 mit 4 Mol (180.3 g) Dimethylamin umgesetzt. Der Niederschlag von Dimethylamin-hydrobromid sah leicht gelblich aus.

Die Ausbeute betrug 103 g, das sind 51.7% d. Th..

Eine weitere Darstellung verlief unter gleichen Bedingungen nach folgendem Schema:

$$Me_2NPBr + 2\ Me_2NH \longrightarrow (Me_2N)_2PBr + Me_2NH \cdot HBr.$$

Es wurden hier 58 g (24[illegible]nMol) Dimethylamino-dibromo-phosphan und 22.3 g (49.5 mMol) Dimethylamin umgesetzt. Die Ausbeute betrug 40 g = 81.4% d. Th..

Sdp. 29°/0.9 Torr, Sdp. 214°/712 Torr (starke Zersetzung), n_D^{20} 1.5513, D_4^{20} 1.372, Schmp. -13°.

Analyse

Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz mit wässrigem Benzol hydrolysiert und mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung oxydiert.

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Br	192.0	9.6 ml 0.1n $AgNO_3$	39.96	40.15

Ergebnis. Tribromo-phosphan PBr_3 und Dimethylamin setzen sich im Molverhältnis 1:4 zum Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$ um.

Versuch 31. Einwirkung von Bromwasserstoff auf $P(NMe_2)_3$

In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde nach folgender Gleichung aus Brom und Tetralin Bromwasserstoff hergestellt [223]:

$$C_{10}H_{12} + 4\ Br_2 \longrightarrow C_{10}H_8Br_4 + 4\ HBr.$$

Das HBr wurde in einer Kältefalle auskondensiert. Aus dieser wurde die gewünschte Menge in eine weitere Kältefalle destilliert.

7.5 g (45.9 mMol) $P(NMe_2)_3$ befanden sich unter Stickstoff mit 200 ml Äther in einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr ausgerüstet war. Das Reaktionsgemisch wurde mit Trockeneis gekühlt. Nun leitete man langsam 7.5 g (92.7 mMol) HBr ein. Hierbei fiel sofort ein gelblicher Niederschlag von Dimethylamino-hydrobromid aus. Dieser wurde i.V. abfiltriert und gründlich mit Äther gewaschen. Dem Filtrat wurde das Lösungsmittel i.V. entzogen und das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute an $Me_2NH \cdot HBr$: 5.8 g = 100% d. Th..

Ausbeute an $(Me_2N)_2PBr$: 8 g = 87.5% d. Th..

Sdp. 29°/0.9 Torr, n_D^{20} 1.5518.

Ergebnis. Die einzelnen P-N-Bindungen des Tris(dimethylamino)-phosphans $P(NMe_2)_3$ lassen sich durch Bromwasserstoff selektiv spalten. Bei der Einwirkung

von 2 Mol HBr auf 1 Mol $P(NMe_2)_3$ entsteht neben Dimethylamin-hydrobromid das Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$.

Versuch 32. Einwirkung von Me_2NH auf PBr_3 im Molverhältnis 2:1

Die Apparatur entsprach der, die bei der Darstellung des $P(NMe_2)_3$ (S. 108f.) verwendet wurde. 1 Mol (270.7 g) PBr_3 wurde mit 2 Mol (90.2 g) Dimethylamin umgesetzt. Die Durchführung erfolgte wie üblich unter möglichstem Ausschluss von Luft. Der Dreihalskolben wurde mittels Eis gekühlt und die Substanz nach Abzug des Äthers über eine 30-cm-Kolonne i.V. fraktioniert destilliert.

Die Ausbeute betrug 140 g, das sind 59.6% d.Th..

Sdp. 26°/0.7 Torr (gekühlte Vorlage), Sdp. 201°/716 Torr, n_D^{20} 1.6012, D_4^{20} 1.964, Schmp. -29°.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Br	72.5	6.16 ml 0.1n $AgNO_3$	67.90	68.04

Ergebnis. Dimethylamin und Tribromo-phosphan PBr_3 reagieren im Molverhältnis 2:1 in exothermer Reaktion unter Bildung von Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2 neben Dimethylamin-hydrobromid.

Versuch 33. Über die Disproportionierung von Me_2NPBr_2

Bei einem Versuch, das Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2 im Wasserstrahlvakuum fraktioniert zu destillieren, konnte auch nach mehrmaligen Versuchen kein einheitlicher Siedepunkt erhalten werden. Die Bromidanalyse der einzelnen Fraktionen zeigte einen fallenden Gehalt mit steigender Destillationstemperatur. Es lag daher nahe, folgende Disproportionierung bei höherer Temperatur anzunehmen:

$$2\ Me_2NPBr_2 \rightleftharpoons PBr_3 + (Me_2N)_2PBr.$$

Um dies zu sichern, wurden 25 ml analysenreine Substanz in einem 50-ml-Kolben unter Stickstoff 6 Stunden auf 150° erhitzt, wobei sich der Kolbeninhalt schwarz färbte. Die Zersetzung war jedoch gering. Daraufhin wurde die Flüssigkeit im Wasserstrahlvakuum über eine 30-cm-Kolonne in 2 Teile destilliert, da keine eindeutigen Fraktionen mit konstanten Siedepunkten erhalten wurden:

Fraktion 1) Sdp. 64-70°/10 Torr, n_D^{20} 1.6052,
Fraktion 2) Sdp. 70-77°/10 Torr, n_D^{20} 1.5980.

Analyse

Fraktion	Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %
1)	Br	86.0	8.2 ml 0.1n $AgNO_3$	76.20
2)	Br	194.2	15.1 ml 0.1n $AgNO_3$	62.14

Ergebnis. Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2 disproportioniert bei höheren Temperaturen in Richtung Tribromo-phosphan PBr_3 und Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$.

Versuch 34. Umsetzung von 2 Mol Me_2NH mit 1 Mol $PhPCl_2$

Die Umsetzung folgte im Prinzip der Darstellung von $P(NMe_2)_3$ (S. 108f.). Die Apparatur bestand aus einem 2-Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler ($CaCl_2$-Rohr) und Gaseinleitungsrohr. Diese wurde mit Stickstoff ausgespült und mit 179 g (1 Mol) $PhPCl_2$ in 800 ml Äther beschickt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Eis gekühlt. Beim Eindestillieren von 90 g (2 Mol) Dimethylamin fiel sofort ein Niederschlag von $Me_2NH \cdot HCl$ aus. Nach der Vereinigung der Komponenten wurde das Reaktionsgemisch 20 Minuten zum Rückfluss - kochen erhitzt. Die Isolierung von $Ph(Me_2N)PCl$ erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Ausbeute 140 g = 74.6 % d. Th..

Sdp. 79°/2.5 Torr, n_D^{20} 1.5749, D_4^{19} 1.135.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	5.389	10.161 mg CO_2	51.45	51.21
H	5.389	2.847 mg H_2O	5.91	5.91
Cl	178.3	9.4 ml 0.1n $AgNO_3$	18.70	18.90

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
331.5	0.415°	186.0	187.6
350.8	0.431°	189.5	187.6

Ergebnis. Die P-Cl-Bindungen im Phenyl-dichloro-phosphan $PhPCl_2$ können sukzessive aminiert werden. Durch Einwirkung von 2 Mol Dimethylamin wird

nur eine P-Cl-Bindung in die P-N-Bindung überführt und es entsteht unter $Me_2NH \cdot HCl$-Abscheidung Phenyl-dimethylamino-chloro-phosphan $Ph(Me_2N)PCl$.

Versuch 35. Umsetzung von 2 Mol Me_2NH mit 1 Mol $Ph(Me_2N)PCl$

Die Durchführung erfolgte entsprechend dem Versuch 34. Es wurden 10 g (53.30 mMol) $Ph(Me_2NH)PCl$ mit 5 g (110.9 mMol) Me_2NH in Äther umgesetzt.

Ausbeute an $PhP(NMe_2)_2$: 5.4 g = 51.9% d. Th..

Sdp. 80°/3 Torr, n_D^{20} 1.5479, D_4^{21} 1.001.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	2.853	6.413 mg CO_2	61.34	61.52
H	2.853	2.284 mg H_2O	8.96	8.78

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
346.2	0.421°	191.5	195.2
430.5	0.511°	196.2	195.2

Ergebnis. 1 Mol Phenyl-dimethylamino-chloro-phosphan $Ph(Me_2N)PCl$ reagiert mit 2 Mol Dimethylamin unter $Me_2NH \cdot HCl$-Abscheidung zum Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$.

Versuch 36. Umsetzung von 2 Mol Me_2NH mit 1 Mol Ph_2PCl

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 34. Es wurden 10 g (45.32 mMol) Ph_2PCl mit 4.1 g (90.95 mMol) Dimethylamin umgesetzt.

Ausbeute an Ph_2PNMe_2: 6.7 g = 64.5% d. Th.

Sdp. 112°/2 Torr, Schmp. 34°, n_D^{20} 1.6112, D_4^{19} 1.055.

Die Substanz wurde als farbloses Öl erhalten und blieb bei Raumtemperatur längere Zeit flüssig. Nach Impfung oder Unterkühlung kristallisierte das Öl durch.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	3.002	8.052 mg CO_2	73.20	73.34
H	3.002	1.915 mg H_2O	7.14	7.04

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
164.3	0.171°	223.8	229.3
341.4	0.351°	226.5	229.3

Ergebnis. Aus 1 Mol Diphenyl-chloro-phosphan Ph_2PCl und 2 Mol Dimethylamin bilden sich $Me_2NH \cdot HCl$ und Diphenyl-dimethylamino-phosphan Ph_2PNMe_2.

Versuch 37. Einwirkung von Brom auf $(Me_2N)_2PBr$

4.6 g (23.1 mMol) $(Me_2N)_2PBr$ wurden unter Stickstoff in 50 ml abs. Petroläther (Sdp. 60-70°) vorgelegt und mittels eines Magnetrührers kräftig gerührt. Als Kühlung diente Trockeneis. Nun liess man 3.7 g (23.1 mMol) Brom, die in 40 ml desselben Lösungsmittels gelöst waren, langsam zutropfen. Der ausgefallene leicht gelbliche Niederschlag wurde i.V. abgesaugt und wie üblich getrocknet.

Die Ausbeute betrug 6.3 g = 76.0% d.Th..

Die sehr luftempfindlichen Kristalle schmolzen nach dreimaligem Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther bei 207°.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Br	117.3	9.83 ml 0.1n $AgNO_3$	66.97	66.81
N	124.8	6.77 ml 0.1n HCl	7.60	7.81

Ergebnis. Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$ lagert in spontaner Reaktion Brom an. Es bildet sich das Bis(dimethylamino)-phosphortribromid $(Me_2N)_2PBr_3$.

Versuch 38. Einwirkung von Brom auf Me_2NPBr_2

7 g (29.8 mMol) Me_2NPBr_2 wurden in 50 ml abs. Petroläther (Sdp. 60-70°) vorgelegt und mit 4.8 g (30.0 mMol) Brom, die in 40 ml Petroläther gelöst waren unter langsamem Zutropfen zur Reaktion gebracht. Es fiel an der Eintropfstelle sofort ein voluminöser, gelblicher Niederschlag aus. Während der Umsetzung erwärmte sich das Reaktionsgemisch. Gegen Ende der Reaktion lagerte nicht nur das Me_2NPBr_2, sondern auch das Me_2NPBr_4 Brom an. Dabei sank die Löslichkeit des Reaktionsgemisches z.B. in Benzol.

Die Ausbeute betrug 9.5 g = 80.8% d. Th.

Nach der Sublimation im HV bei einer Badtemperatur von 60-70° zersetzte sich die hellorange Verbindung im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Stickstoff bei 114-116°.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Br	79.0	8.0 ml 0.1n $AgNO_3$	80.93	80.98

Ergebnis. Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2 lagert unter spontaner Entfärbung des Halogens Brom an. Es entsteht das Dimethylamino-phosphortetrabromid Me_2NPBr_4.

Versuch 39. Einwirkung von Methyljodid auf $(Me_2N)_2PCl$

5.0 g (32.3 mMol) $(Me_2N)_2PCl$ wurden mit einem Überschuss an Methyljodid in einem 50 ml Kolben zusammengegeben und 4 Tage bei +15° stehen gelassen. In dieser Zeit bildete sich ein rötlich-brauner Niederschlag, der i.V. abfiltriert und gründlich mit abs. Äther gewaschen wurde. Die Substanz wurde im Stickstoffstrom und dann i.V. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Handhabung der Verbindung erfolgte stets in einer inerten Gasatmosphäre.

Die Ausbeute betrug 7.7 g = 80.3% d. Th..

Das Produkt wurde in Chloroform gelöst und zur Trennung von sehr wenig rot-braunen Zersetzungsprodukten i.V. mittels einer Fritte durch Asbestwolle filtriert. Die in $CHCl_3$ gelöste Substanz konnte durch Äther wieder gefällt werden. Sie wurde ein weiteres Mal aus Chloroform/Äther und dann zweimal aus Acetonitril/Äther umkristallisiert. Es resultierten so weisse Kristalle, die an der Luft gelblich wurden und etwas zerflossen. Ein einheitlicher Zersetzungspunkt konnte nicht gefunden werden (siehe S. 42f.).

Analyse

Zur Bestimmung des Jodgehaltes wurde die Substanz alkalisch verseift, mit 2n H_2SO_4 angesäuert, das Jod durch $NaNO_2$ in Freiheit gesetzt, letzteres mit Harnstoff zerstört, das ausgeschiedene Jod mittels KJ gelöst und mit eingestellter $Na_2S_2O_3$ titriert [224].

Von der für die Gesamtmenge an Halogen verbrauchten Menge an 0.1n $AgNO_3$ wurde die für den Jodverbrauch berechnete abgezogen. Der verbleibende Teil wurde als Chlorid gerechnet.

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Cl	190.1	12.2 ml 0.1n $AgNO_3$ - 6.258 ml für J = 5.942 ml	11.08	11.96
J	226.3	7.45 ml 0.1n $Na_2S_2O_3$	41.78	42.80
N	78.5	5.55 ml 0.1n HCl	9.90	9.45

Bessere Analysen konnten auch nach einem neuen Ansatz und mehrmaligem Umkristallisieren nicht erhalten werden.

Ergebnis. Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ lagert in langsamer Reaktion bei Raumtemperatur Methyljodid MeJ an. Es entsteht das Additionsprodukt $(Me_2N)_2PCl \cdot MeJ$.

Versuch 40. Reagieren PCl_3, Me_2NPCl_2 und $(Me_2N)_2PCl$ mit $Ät_3N$?

Zur Umsetzung von $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ (n = 1.2 und 3) mit $Ät_3N$ diente als Reaktionsgefäss ein Zweihalskolben mit seitlichem Hahn. Bei diesen Versuchen musste unter peinlichstem Ausschluss von Luft gearbeitet werden, da schon Spuren von Feuchtigkeit Hydrolyse und damit Abscheidung von Triäthylamin-hydrochlorid bewirkten. Das Gefäss, das mit einem Schliffthermometer und einem Tropftrichter bestückt war, wurde gründlichst mit analysenreinem Stickstoff durchgespült und der Tropftrichter sowie der seitliche Hahn mit je einem T-Stück versehen, durch die ein schwacher Stickstoffstrom geleitet wurde. Die frisch destillierten Phosphorhalogenide wurden vorgelegt und zu ihnen das über P_2O_5 gereinigte Triäthylamin zugetropft. Hierbei trat nur eine sehr geringe Temperaturerhöhung (0.1°) ein. Die Lösungen $(Me_2N)_{3-n}PCl_n/Ät_3N$ waren wegen der bei diesen Versuchsbedingungen nicht zu vermeidenden Hydrolyse schwach trüb (keine Substanzabscheidung). Bei dem System $PCl_3/Ät_3N$ gelang wegen der nahe zusammenliegenden Siedepunkte (Sdp. PCl_3: 74.5°, Sdp. $Ät_3N$: 89.4°) keine einwandfreie Trennung der Komponenten durch Destillation. Es destillierte jedoch die ganze Flüssigkeit (PCl_3 und $Ät_3N$) innerhalb von 74-88°. Auf Grund der Lage der Siedepunkte war eine glatte Trennung beim $Me_2NPCl_2/Ät_3N$-System möglich, so dass dieser Versuch alle drei Systeme charakterisieren kann, da auch das $(Me_2N)_2PCl/Ät_3N$-System nichts Neues bot.

In das Reaktionsgefäss wurden 12.5 g (85.63 mMol) Me_2NPCl_2 vorgelegt und unter magnetischem Rühren 35 g (345.0 mMol) Triäthylamin zugetropft. Es wurde nur die

oben beschriebene schwache Trübung beobachtet. Nach ¼ Stunde wurde das Gemisch über eine 20 cm hohe Raschig-Kolonne destilliert. Das Triäthylamin destillierte bei Normaldruck, wobei die letzten Reste durch Erwärmen der Kolonne übergetrieben wurden. Das Me_2NPCl_2 ging i.V. in eine gekühlte Vorlage über.

Fraktion 1) $Ät_3N$: Sdp. 88°, n_D^{20} 1.4005,

Fraktion 2) Me_2NPCl_2: Sdp. 42°/12 Torr, n_D^{20} 1.5047.

Zurückgewonnenes $Ät_3N$: 33 g = 326.1 mMol (94.3% d.Th.).

Zurückgewonnenes Me_2NPCl_2: 11.1 g = 76.14 mMol (88.8% d.Th.).

Ergebnis. Dimethylamino-halogeno-phosphane $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ geben mit Triäthylamin $Ät_3N$ bei Raumtemperatur keine stabilen Addukte.

Versuch 41. Einwirkung von n-Butyllithium auf $(Me_2N)_2PCl$

Ein 250-ml-Zweihalskolben, ausgerüstet mit Kühlrohr und Tropftrichter wurde in einer Stickstoffatmosphäre mit 15.0 g (97.03 mMol) $(Me_2N)_2PCl$ und 70 ml Äther beschickt, magnetisch gerührt und auf -70° gekühlt. Nun liess man 105 ml einer 0.94molaren (98.7 mMol) ätherischen n-Butyllithium-Lösung zutropfen. Nachdem die Komponenten vereinigt waren, zeigte sich nur ein geringer Niederschlag von Lithiumchlorid. Man liess unter Rühren auf Raumtemperatur kommen, wobei sich das LiCl quantitativ abschied. Vom Niederschlag wurde abfiltriert, der Äther des Filtrats i.V. entzogen und der Rückstand über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne rektifiziert.

Ausbeute an LiCl: 4.0 g = 97.2% d.Th..

Ausbeute an $BuP(NMe_2)_2$: 14.2 g = 83.0% d.Th. .

Sdp. 75°/11 Torr, Sdp. 190°/722 Torr, n_D^{20} 1.4600, D_4^{20} 0.867.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	156.2	96.6 mg $Mg_2P_2O_7$	17.21	17.58
N	100.8	11.35 ml 0.1n HCl	15.77	15.90

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
136.5	0.182°	174.7	176.2

Ergebnis. Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ setzt sich mit n-Butyllithium unter LiCl-Abscheidung zum Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan $BuP(NMe_2)_2$ um.

Versuch 42. Einwirkung von LiBu auf Me_2NPCl_2 im Molverhältnis 2:1

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 41. Es wurden 14.6 g (100 mMol) Me_2NPCl_2 in 50 ml Äther mit 160 ml einer 1.27molaren (203.2 mMol) ätherischen n-Butyllithium-Lösung umgesetzt.

Ausbeute an LiCl: 8.3 g = 97.9% d.Th.,

Ausbeute an Bu_2PNMe_2: 15.2 g = 80.3% d.Th..

Sdp. 51.5°/1.5 Torr, Sdp. 214°/720.5 Torr, n_D^{20} 1.4592, D_4^{20} 0.835.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	189.4	112.1 mg $Me_2P_2O_7$	16.49	16.37
C	4.422	10.24 mg CO_2	63.19	63.44
H	4.422	4.95 mg H_2O	12.53	12.78

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
144.7	0.180°	187.2	189.3
181.4	0.226°	186.9	189.3

Ergebnis. 1 Mol Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 setzt sich mit 2 Mol n-Butyllithium unter LiCl-Abscheidung zum Dibutyl-dimethylamino-phosphan Bu_2PNMe_2 um.

Versuch 43. Einwirkung von AgCN auf Me_2NPCl_2 im Molverhältnis 2:1

In ein Einschlussrohr wurden 35.0 g (261.4 mMol) AgCN eingefüllt und 18.4 g (126.7 mMol) Me_2NPCl_2 dazu pipettiert. Nach gutem Vermischen der Substanzen wurde das Reaktionsgemisch bei -190° eingefroren, das Rohr im HV evakuiert und abgeschmolzen. Nach 20 Stunden bei 90° wurde das Einschlussrohr geöffent und das Reaktionsgemisch unter Stickstoff 4mal mit je 50-70 ml Äther extrahiert. Der Äther wurde i.V. abgezogen und die zurückbleibende Flüssigkeit fraktioniert destilliert.

Ausbeuté an $Me_2NP(CN)_2$: 11 g = 68.3% bezogen auf Me_2NPCl_2.

Sdp. 59°/2 Torr, Schmp. +11°, n_D^{20} 1.4780, D_4^{21} 1.077.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.166	5.66 mg CO_2	37.08	37.80
H	4.166	1.79 mg H_2O	4.81	4.76
N	4.750	1.387 ccm N_2 744 Torr/24°	32.85	33.07

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
148.5	0.269°	128.6	127.7
51.1	0.092°	129.3	127.7

Die Umsetzung muss unbedingt mit reinem, weissem AgCN durchgeführt werden, da Verunreinigungen des AgCN zu heftigen Detonationen der Einschlussrohre führen können.

Ergebnis. Dimethylamino-dicyano-phosphan $Me_2NP(CN)_2$ bildet sich bei der Umsetzung von 2 Mol Silbercyanid mit 1 Mol Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2.

Versuch 44. Einwirkung von AgCN auf $(Me_2N)_2PCl$

In einem 50 ml Kolben wurden 9.0 g (67.22 mMol) AgCN unter Stickstoff vorgegeben. Diesen pipettierte man 10.1 g (65.44 mMol) $(Me_2N)_2PCl$ zu. Da die Umsetzung exotherm verlief, wurde die Vereinigung der Komponenten unter Trockeneiskühlung vorgenommen. Ein gutes Vermischen erreichte man durch kräftiges Rühren mittels eines Glasstabes. Der Kolben wurde mit einem SCHIFFschen Hahn verschlossen, der Inhalt bei -190° eingefroren, auf 2 Torr evakuiert und 12 Stunden auf 80° erhitzt. Danach wurde der Hahn in einer Stickstoffatmosphäre geöffnet und die flüssige Phase des Reaktionsgemisches i.V. herausdestilliert bis die Badtemperatur gegen Ende der Destillation 170° erreichte.

Ausbeute Festprodukt: 10.1 g, berechnet auf AgCl = 70.46 mMol,

Ausbeute $(Me_2N)_2PCN$: 8.7 g = 91.8%, bezogen auf $(Me_2N)_2PCl$.

Sdp. 41°/1 Torr, Schmp. 21-23°, n_D^{21} 1.4716, D_4^{21} 0.974.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.218	6.376 mg CO_2	41.25	41.37
H	4.218	3.129 mg H_2O	8.30	8.33
N	2.354	0.617 ccm N_2 722 Torr/22°	28.81	28.95

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
252.2	0.399°	147.4	145.1
227.2	0.358°	147.8	145.1

Ergebnis. Bis(dimethylamino)-cyano-phosphan $(Me_2N)_2PCN$ entsteht bei der Umsetzung von 1 Mol Silbercyanid mit 1 Mol Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$.

Versuch 45. Einwirkung von HCl auf $Me_2NP(CN)_2$ im Molverhältnis 2:1

Ein 100-ml-Zweihalskolben wurde mit einem Kühlrohr (T-Stück für Stickstoff) und einem Tropftrichter ($CaCl_2$-Rohr) versehen. Zu dem aus 5.1 g (40.13 mMol) $Me_2NP(CN)_2$ und 40 ml Äther bestehenden und magnetisch gerührten Kolbeninhalt liess man bei -70° 57.4 ml einer 1.4molaren (80.36 mMol) ätherischen HCl langsam zutropfen, wobei ein schöner, weisser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde bei Raumtemperatur abfiltriert, im Stickstoffstrom und dann im schwachen Vakuum getrockent.

Ausbeute: 7.9 g = 98.4% d.Th. . Dies entspricht einer quantitativen Addition des HCl.

Schmp. 84-100°.

CN-Analyse von $Me_2NP(CN)_2 \cdot 2$ HCl nach Liebig

mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
126.3	6.31 ml 0.1n $AgNO_3$	26.00	26.02

Ergebnis. 1 Mol Dimethylamino-dicyano-phosphan $Me_2NP(CN)_2$ addiert 2 Mol Chlorwasserstoff zu der Verbindung $Me_2NP(CN)_2 \cdot 2$ HCl.

Versuch 46. Einwirkung von HCl auf $Me_2NP(CN)_2$ im Molverhältnis 1:1

Die Umsetzung erfolgte entsprechend dem Versuch 45. 3.8 g (29.90 mMol) $Me_2NP(CN)_2$ wurden mit 21.4 ml einer 1.4molaren (29.95 mMol) ätherischen HCl zur Reaktion gebracht.

Ausbeute $Me_2NP(CN)_2 \cdot$ HCl: 2.8 g = 14.0 mMol = 93.5%, bezogen auf eingesetztes HCl.

Zurückgewonnenes $Me_2NP(CN)_2$: 1.8 g = 14.16 mMol = 47.4%, bezogen auf eingesetztes $Me_2NP(CN)_2$.

Sdp. 62°/2.5 Torr, n_D^{21} 1.479 (Ausgangssubstanz: Sdp. 59°/2 Torr, n_D^{20} 1.4780).

CN-Analyse von $Me_2NP(CN)_2 \cdot 2$ HCl nach Liebig

mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
186.9	9.25 ml 0.1n $AgNO_3$	25.75	26.02

Ergebnis. Bei der Umsetzung von 1 Mol HCl mit 1 Mol Dimethylamino-dicyanophosphan $Me_2NP(CN)_2$ entsteht die im Versuch 45 beschriebene Verbindung $Me_2NP(CN)_2 \cdot 2$ HCl. Die Hälfte des eingesetzten $Me_2NP(CN)_2$ bleibt unumgesetzt.

Versuch 47. Umsetzung von PBr_3 mit AgCN

In einem Einschlussrohr wurden 28.0 g (209.1 mMol) AgCN und 28.3 g (104.5 mMol) PBr_3 unter Eiskühlung gründlich vermischt, bei -190° im HV eingeschmolzen und 4 Stunden auf 65° erwärmt. Nach dem Öffnen versetzte man das Reaktionsgemisch mit Äther, spülte alles unter Luftausschluss in einen Kolben und filtrierte i.V. ab. Die Festsubstanz wurde noch 4mal mit abs. Äther gewaschen.

Der Rückstand wog 40 g = 213.2 mMol AgBr (102% d. Th.).

Dem ätherischen Filtrat wurde das Lösungsmittel i.V. entzogen und das zurückbleibende Produkt im Hochvakuum destilliert. Bei 35° destillierte die Hauptmenge des PBr_3 ab. Es wurde in einer Kältefalle (-78.9°) kondensiert.

Ausbeute PBr_3: 8.6 g = 31.77 mMol = 91.2%, bezogen auf die Bildung von $P(CN)_3$.

n_D^{22} 1.687 (Ausgangssubstanz n_D^{25} 1.687).

Das gebildete Tricyano-phosphan $P(CN)_3$ wurde bei laufender HV-Pumpe und bei einer Ölbadtemperatur von 110° sublimiert (Lit. Sublimation im zugeschmolzenen Rohr bei 190°) [105].

Ausbeute $P(CN)_3$: 6.4 g = 58.70 mMol = 84.2%, bezogen auf eingesetztes AgCN.

Analyse $P(CN)_3$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	3.931	4.699 mg CO_2	32.63	33.05
H	3.931	0.045 mg H_2O	0.13	0.00

Ergebnis. Lässt man Silbercyanid und Tribromo-phosphan PBr_3 im Molverhältnis 2:1 miteinander reagieren, so erhält man Tricyanophosphan $P(CN)_3$, Silberbromid und nicht umgesetztes Tribromo-phosphan PBr_3 entsprechend der Gleichung:

$$6\ AgCN + 3\ PBr_3 \longrightarrow 2\ P(CN)_3 + PBr_3 + 6\ AgBr.$$

VI) Umsetzungen von Phosphanderivaten mit Borverbindungen

Versuch 48. Einwirkung von Diboran auf $P(NMe_2)_3$

Der magnetisch gerührte und auf -10° gekühlte Inhalt eines 100 ml Zweihalskolbens mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr bestand aus 8.95 g (54.8 mMol) $P(NMe_2)_3$ in 70 ml Äther. In diesen wurde so lange Diboran eingeleitet, bis es dem Kühler entwich. Nach Abzug des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch blieben schöne, weisse Kristalle zurück, die zur Reinigung bei 1 Torr und 72° Badtemperatur an einen Kühlfinger destilliert wurden.

Ausbeute an $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$: 9.5 g = 97.9% d.Th.; Schmp. 31.5°.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.206	6.19 mg CO_2	40.16	40.71
H	4.206	4.57 mg H_2O	12.16	11.96
B	204.2	11.36 ml 0.1n HCl	6.02	6.11
P	81.2	51.6 mg $Mg_2P_2O_7$	17.69	17.50

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
92.5	0.120°	179.5	177.0
85.1	0.110°	180.2	177.0

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ setzt sich mit überschüssigem Diboran zum Tris(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ um.

Versuch 49. Einwirkung von Lithiumboranat auf $(Me_2N)_2PCl$

Ein 250-ml-Dreihalskolben mit Kühlrohr, Tropftrichter und Gaseinleitungsrohr wurde mit 54.0 ml einer 1.20molaren (64.8 mMol) ätherischen $LiBH_4$-Lösung versehen. Bei -40° wurden langsam 10 g (64.7 mMol) $(Me_2N)_2PCl$ in 40 ml

Äther zugetropft. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf -25° färbte sich der Kolbeninhalt gelbgrün. Bei Raumtemperatur wurde er wegen der einsetzenden Zersetzung des Reaktionsproduktes braun. Daher filtrierte man bei 0° vom LiCl ab, entzog den Äther i.V. und destillierte den Rückstand im HV.

Ausbeute an LiCl: 2.9 g = 105.7% d.Th.,

Ausbeute an $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$: 7.7 g = 88.8% d.Th..

Sdp. 46-47°/0.1 Torr, Schmp. 24-25°.

Analyse

Die Aufschlüsse zur N-, B- und P-Analyse wurden mit halbkonzentrierter H_2SO_4 vorgenommen.

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
B	166.5	12.2 ml 0.1n NaOH	7.93	8.08
N	158.0	23.4 ml 0.1n HCl	20.74	20.91
P	181.0	148.5 mg $Mg_2P_2O_7$	22.84	23.12

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
347.9	0.617°	131.3	134.0

Ergebnis. Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ reagiert mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1:1 zu Lithiumchlorid und Bis(dimethylamino)-phosphanboran $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$.

Versuch 50. Einwirkung von $LiBH_4$ auf Me_2NPCl_2 im Molverhältnis 2:1

Die Apparatur bestand aus einem 150-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Hg-Ventil (zur Druckbestimmung im Kolben) und Gasableitungshahn. Letzterer wurde mit einer auf -190° gekühlten Falle und diese über einen Hahn mit einer BUNTE-Bürette verbunden.

In dem Kolben wurden 80 ml einer 1.2molaren (96.0 mMol) ätherischen $LiBH_4$-Lösung vorgelegt auf -25° gekühlt und magnetisch gerührt. Nun liess man langsam 7.0 g (48.0 mMol) Me_2NPCl_2 in 50 ml abs. Äther zutropfen. Nachdem die Komponenten vereinigt waren, hatte sich das Reaktionsgemisch nur wenig getrübt. Bei -5° begann sich Wasserstoff zu entwickeln und der Kolbeninhalt trübte sich in dem Masse wie die Gasentwicklung fortschritt. Unter kräftigem Rühren liess man den Äther auf 20° kommen, wobei insgesamt

930 ccm H_2 bei 22° und 718 Torr aufgefangen wurden. Zur Ablesung wurde das Reaktionsgemisch wieder auf -20° gekühlt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurde der Äther abdekantiert und der schmierige Rückstand mit 30 ml abs. Benzol versetzt. Beim Erwärmen des Benzols entwickelte sich erneut Wasserstoff. Innerhalb von 2 Stunden wurden 250 ccm H_2 bei 22° und 718 Torr aufgefangen.

H_2-Gesamtausbeute: 1180 ml/718 Torr/22° = 46.03 mMol.

In der Kühlfalle befand sich etwas Diboran, Das in eine ätherische n-Dipropylamin-Lösung bei 0° eingeleitet wurde, wobei ca. 50 mg N-n-Dipropyl-borazan $(n\text{-}Pr)_2NH \cdot BH_3$ (Schmp. 32°, Lit. Schmp. 30°) isoliert werden konnten.

Dem Reaktionsgemisch wurde das Benzol durch Filtration i.V. entzogen. Es blieb ein grünlich-gelber Festkörper zurück.

Ausbeute: 6.4 g = 49.76 mMol (103.8%), bezogen auf die Summenformel HPBH + 2 LiCl.

Analyse HPBH + 2 LiCl

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	mMol/100 mg	Molverh.
P	103.1	86.2 mg $Mg_2P_2O_7$	23.27	0.75	1.00
B	103.1	7.84 ml 0.1n NaOH	8.23	0.76	1.01
Cl	95.2	14.2 ml 0.1n $AgNO_3$	52.89	1.49	1.99

Entsprechend diesen Analysenwerten waren in den 6.4 g Rückstand 95.49 mMol LiCl, 48.08 mMol P und 48.67 mMol B (theor. 96.0, 48.0 und 48.0).

Die ätherischen und benzolischen Lösungen wurden vereinigt und die Lösungsmittel i.V. abgezogen. Der Rückstand bestand aus N-Dimethyl-borazan.

Ausbeute an $Me_2NH \cdot BH_3$: 2.4 g = 40.72 mMol.

Schmp. 37°, $Sdp._{HV}$ 52° (Lit. Schmp. 37°, $Sdp._{HV}$ 49°) [114].

Ergebnis. Bei der Einwirkung von 2 Mol Lithiumboranat auf 1 Mol Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 bilden sich unter Wasserstoffentwicklung N-Dimethyl-borazan $Me_2NH \cdot BH_3$ und HPBH+2 LiCl entsprechend der Gleichung:

$$Me_2NPCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow Me_2NH \cdot BH_3 + H_2 + HPBH + 2\ LiCl.$$

Versuch 51. Einwirkung von Diboran auf $(Me_2N)_2PCl$

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 48. 4.9 g (31.7 mMol) $(Me_2N)_2PCl$ wurden in 50 ml abs. Äther gelöst und Diboran bis zur Sättigung eingeleitet.

Nach Abzug des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, das im Hochvakuum destilliert wurde. Da bei der Destillation Zersetzung eintrat, war auch das destillierte Produkt immer leicht gelblich gefärbt.

Ausbeute an $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$: 3.6 g = 67.4% d.Th. . Sdp. $52^o/0.4$ Torr.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, dass die Destillation vorsichtig und ohne wesentliche Überhitzung des Ölbades erfolgen muss, da sonst die Menge der Zersetzungsprodukte im Rückstand stark zunimmt.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
B	200.0	11.7 ml 0.1n NaOH	6.33	6.42
Cl	129.9	7.7 ml 0.1n $AgNO_3$	21.02	21.05

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
160.1	0.224^o	166.4	168.4
226.0	0.306^o	172.0	168.4

Ergebnis. Bei der Einwirkung von Diboran auf Bis(dimethylamino)-chlorophosphan $(Me_2N)_2PCl$ entsteht das bei Raumtemperatur instabile Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan-boran $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$.

Versuch 52. Einwirkung von Diboran auf Me_2NPCl_2

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 48. 6.2 g. (42.48 mMol) Me_2NPCl_2 wurden in 50 ml abs. Äther vorgelegt. Der Inhalt wurde magnetisch gerührt und auf -65^o gekühlt. Unter Durchleiten von Diboran liess man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen. Es trat keine Verfärbung ein. Lösungsmittel und überschüssiges Diboran wurden i.V. entzogen. Nachdem nur noch geringe Mengen Äther vorhanden sein konnten, explodierte der flüssige Rückstand unter Feuererscheinung.

Um zu prüfen ob die Explosion eine Eigenschaft der möglichen Verbindung $Me_2NPCl_2 \cdot BH_3$ ist, wurden 2.5 g (17.13 mMol) Me_2NPCl_2 in Äther vorgelegt und das Diboran von Anfang an bei Raumtemperatur 2 Stunden lang durchgeleitet. Das Reaktionsgemisch trübte sich nur schwach. Die Trübung wurde über Asbestwolle abfiltriert, um eine durch Verunreinigungen katalysierte Zersetzungsreaktion zu vermeiden. Der Abzug des Äthers erfolgte unter Eisbadkühlung, wo-

bei die Substanz nach Entfernung des Lösungsmittels wieder explodierte.

Ergebnis. Diboran reagiert mit Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 wahrscheinlich zu der Verbindung $Me_2NPCl_2 \cdot BH_3$, die jedoch wegen ihres explosionsartigen Zerfalls nicht isoliert werden konnte.

Versuch 53. Einwirkung von Diboran auf $BuP(NMe_2)_2$

Die Umsetzung entsprach der Addition von BH_3 an $P(NMe_2)_3$ (Versuch 48). Es wurden 7.0 g (39.7 mMol) $BuP(NMe_2)_2$ in 40 ml Äther mit überschüssigem Diboran umgesetzt. Nach Abzug des Lösungsmittels blieb eine leicht ölige Flüssigkeit zurück, die i.V. fraktioniert destilliert wurde.

Ausbeute an $BuP(NMe_2)_2 \cdot BH_3$: 5.9 g = 78.1% d. Th..

Sdp. 99°/1.5 Torr, Schmp. -3°, n_D^{21} 1.4741, D_4^{21} 0.870.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	110.2	63.4 mg $Mg_2P_2O_7$	16.01	16.30
C	4.513	8.23 mg CO_2	49.77	50.55
H	4.513	5.08 mg H_2O	12.60	12.73

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
179.6	0.218°	191.9	190.1
229.6	0.276°	193.7	190.1

Ergebnis. Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan $BuP(NMe_2)_2$ reagiert mit Diboran unter Bildung von Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan-boran $BuP(NMe_2)_2 \cdot BH_3$.

Versuch 54. Einwirkung von Diboran auf Bu_2PNMe_2

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 48. Es wurden 7.4 g (39.1 mMol) Bu_2PNMe_2 in 40 ml Äther mit überschüssigem Diboran umgesetzt.

Ausbeute an $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$: 6.5 g = 81.8% d. Th..

Sdp. 101°/1.5 Torr, Schmp. -25°, n_D^{21} 1.4683, D_4^{21} 0.835.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	121.5	67.6 mg $Mg_2P_2O_7$	15.49	15.25
C	4.920	10.70 mg CO_2	59.35	59.13
H	4.920	5.67 mg H_2O	12.90	13.40

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
189.0	0.216°	203.8	203.1
212.9	0.242°	204.9	203.1

Ergebnis. Dibutyl-dimethylamino-phosphan Bu_2PNMe_2 reagiert mit Diboran unter Bildung von Dibutyl-dimethylamino-phosphan-boran $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$.

Versuch 55. Einwirkung von Diboran auf Bu_3P

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 48. Es wurden 8.3 g (41.02 mMol) Bu_3P mit überschüssigem Diboran in Äther umgesetzt.

Ausbeute an $Bu_3P \cdot BH_3$: 8.1 g = 91.3% d. Th..

Sdp. 120.5°/3.5 Torr (Badtemperatur 140°), Schmp. +4°, n_D^{20} 14712, D_4^{20} 0.815.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	3.598	8.752 mg CO_2	66.38	66.67
H	3.598	4.440 mg H_2O	13.81	13.99
B	9.593	4.58 ml 0.01n NaOH	5.17	5.01

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
341.8	0.360°	221.1	216.2
222.0	0.241°	214.5	216.2

Ergebnis. Tributyl-phosphan Bu_3P reagiert mit Diboran zum Tributyl-phosphan-boran $Bu_3P \cdot BH_3$.

Versuch 56. Einwirkung von Trimethylbor auf $P(NMe_2)_3$

In der Hochvakuum-Apparatur wurde überschüssiges Trimethylbor auf 407.4 mg (2.496 mMol) $P(NMe_2)_3$ kondensiert und das nicht zur Reaktion gekommene BMe_3 bei -78.9° abdestilliert.

Verbrauch BMe_3 595.5 ml/78 Torr/26° = 2.491 mMol. Das Verhältnis $P(NMe_2)_3$: BMe_2 ist somit 1:1.002.

Die Substanz schmolz kongruent zwischen 54 und 58°. Die Tension betrug 31 Torr bei 26°.

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Trimethylbor BMe_3 setzen sich zu dem bei Raumtemperatur dissoziierenden Addukt $(Me_2N)_3P \cdot BMe_3$ um.

Versuch 57. Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit BF_3

Ein mit Stickstoff ausgespülter 250-ml-Zweihalskolben wurde mit 50 ml abs. Xylol und 8 g (49.0 mMol) $P(NMe_2)_3$ beschickt. Der Kolben wurde mit einem Gaseinleitungsrohr, das in die Flüssigkeit eintauchte und einem mit Hg gefüllten U-Rohr ausgerüstet. Den magnetisch gerührten Kolbeninhalt kühlte man auf -20°. Nun destillierte man 7 g (103.2 mMol) BF_3 zu dem sich langsam wieder auf Raumtemperatur erwärmenden Reaktionsgemisch. Das BF_3 wurde nach Massgabe seines Verbrauches eingeleitet, was sich an dem Hg-Rohr feststellen liess. Nach der Vereinigung der Komponenten wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Kolbeninhalt rauchte dann nur noch sehr schwach. Danach destillierte man das gebildete Dimethylamino-difluorophosphan Me_2NPF_2 über eine 13-cm-Kolonne aus dem Reaktionsgemisch heraus, wobei aus der Kolonne das mitsublimierende Me_2NBF_2 öfters entfernt werden musste.

Ausbeute an Me_2NPF_2: 4.1 g = 36.27 mMol = 74.0% d. Th..

Sdp. $50^{\circ}/704$ Torr, Schmp. -88°, n_D^{20} 1.3605, D_4^{23} 1.095.

Die Xylol-Phase, in der sich schon ausgeschiedenes $[Me_2NBF_2]_2$ befand, wurde mit 100 ml abs. n-Hexan versetzt und über Nacht auf -25° gekühlt. Die leicht bräunlichen Kristalle wurden abfiltriert, mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen und im Stickstoffstrom sowie i.V. getrocknet.

Ausbeute an Me_2NBF_2: 7.4 g = 79.66 mMol = 81.3% d. Th..

Die Reinigung des Dimethylamino-difluoro-borans $[Me_2NBF_2]_2$ erfolgte durch Sublimation bei 2 Torr und 90° Ölbadtemperatur. Es wurden so glasklare Rauten mit bis zu 2 mm Kantenlänge erhalten.

Schmp. im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter Stickstoff 180°. Die Substanz schmolz bei dieser Temperatur scharf durch. 2 weitere Ansätze lieferten sublimierte Produkte, die bei 174.5-175° schmolzen (Lit. Schmp. 167 bis 169°) [138,139].

Analyse Me_2NPF_2

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	18.03	335.12 mg $(NH_4)_3PO_4 \cdot 14\,MoO_3$	27.00	27.40
N	154.8	13.4 ml 0.1n HCl	12.13	12.39

Analyse $[Me_2NBF_2]_2$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.115	3.88 mg CO_2	25.73	25.86
H	4.115	2.49 mg H_2O	6.77	6.52
F	6.013	6.49 ml n/50 $Th(NO_3)_4$	41.01	40.91

Molekulargewicht $[Me_2NBF_2]_2$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
108.7	0.134°	188.9	185.8
81.4	0.098°	193.4	185.8

Trotz der nicht besonders guten Löslichkeit von $[Me_2NBF_2]_2$ in Benzol wurde die Molekulargewichtsbestimmung in diesem Lösungsmittel durchgeführt. Durch kräftiges Schütteln und Erwärmen bis auf ca. 30° wurde die Verbindung in Lösung gebracht. Zu Anfang der Bestimmung war die Lösung völlig klar, am Ende jedoch trotz peinlichstem Ausschluss von Luft leicht trüb, worauf die Erhöhung der gefundenen Molekulargewichte zurückzuführen ist. Das Resultat spricht trotzdem eindeutig für ein dimeres Formelgewicht.

Ergebnis. Bei der Umsetzung von Trifluoro-boran BF_3 mit Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ im Molverhältnis 2:1 erhält man Dimethylamino-difluoro-phosphan Me_2NPF_2 und Dimethylamino-difluoro-boran $[Me_2NBF_2]_2$ gemäss

$$P(NMe_2)_3 + 2\ BF_3 \longrightarrow Me_2NPF_2 + [Me_2NBF_2]_2 .$$

Versuch 58. Einwirkung von Zinkfluorid auf Me_2NPCl_2

Eine unter Stickstoff stehende Mikrodestillationsapparatur wurde mit einem 100-ml-Destillationskolben versehen, der mit 11.2 g (76.74 mMol) Me_2NPCl_2 und 10 g (96.7 mMol) ZnF_2 [+)] beschickt war. Die Reaktion wurde durch kurzes Erwärmen in Gang gebracht. Sie ging dann von selbst weiter. Ging die Umsetzung zu Ende, wurde wieder etwas erwärmt. Das Me_2NPF_2 destillierte dabei ab. Während der Reaktion entwickelten sich Gase, die in einer gekühlten Falle (-190°) auskondensiert wurden (Ausbeute 1.8 g). Die fraktionierte Destillation in der HV-Apparatur ergab an der Luft rauchende und nicht rauchende Gase, die nach qualitativen Dampfdruckmessungen aus Phosphorfluoriden PF_3 und PF_5,

+) Die Trocknung des Zinkfluorids erfolgte wie das zur PF_3-Darstellung verwendete [218] bei ca. 150° unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit.

hauptsächlich jedoch aus gemischten Chloro-fluoro-phosphanen [216] wie $ClPF_2$ oder ClPF bestehen dürften. Eine Bearbeitung dieser Substanzen wurde im Rahmen dieser Versuchsreihe nicht durchgeführt. Das gewonnene Me_2NPF_2 wurde über eine kleine Kolonne rektifiziert.

Ausbeute 4.3 g = 49.5% d. Th.; Sdp. 50.5°/707 Torr.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.595	3.53 mg CO_2	20.92	21.26
H	4.595	2.20 mg H_2O	5.36	5.35

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
224.5	0.446°	117.2	113.0
277.3	0.556°	116.1	113.0

Ergebnis. Zinkfluorid tauscht die Cl-Liganden im Dimethylamino-dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 gegen F-Atome aus. Es entsteht das Dimethylamino-difluoro-phosphan Me_2NPF_2.

Versuch 59. Umsetzung von $P(NMe_2)_3$ mit BCl_3

Ein 100-ml-Zweihalskolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurde mit 4.5 g (27.6 mMol) $P(NMe_2)_3$ und 30 ml Benzol in einer Stickstoffatmosphäre beschickt. Die Lösung wurde magnetisch gerührt und mittels Trockeneis gekühlt. 9.7 g (82.8 mMol) BCl_3 wurden in eine Ampulle einkondensiert und mit dem in die benzolische Phosphanlösung eintauchenden Gaseinleitungsrohr verbunden. Durch zeitweiliges Erwärmen mit dem Fön destillierte das Trichloro-boran BCl_3 in den Reaktionskolben, wo die Umsetzung einen exothermen Verlauf nahm. Nachdem die Komponenten vereinigt waren, liess man das klare Reaktionsgemisch 40 Min. unter Rückfluss kochen. Das Trichlorophosphan wurde durch vorsichtige fraktionierte Destillation durch eine 40 cm lange, mit Asbestschnur umwickelte Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Der grösste Teil des Benzols wurde auf die gleiche Art und Weise entfernt. Der Rest dann im schwachen Vakuum. Das Dimethylamino-dichloro-boran wurde durch zweimalige fraktionierte Destillation bei 85 Torr zuerst über eine 40 cm und dann über eine 30 cm lange Kolonne erhalten. Die letzten Anteile der Substanz wurden durch Erwärmen der Kolonne überdestilliert.

Fraktion 1) PCl_3: Sdp. 72°, n_D^{20} 1.5080 (Lit.: Sdp. 74.5°, n_D^{20} 1.5110).

Fraktion 2) Me_2NBCl_2: Sdp. 49-50°/85 Torr (Lit.: Sdp. 51-53°/90 Torr).

Die Fraktion 1) enthielt also noch etwas Benzol.

Ausbeute an PCl_3: 3.5 g = 92.4% d. Th.,

Ausbeute an Me_2NBCl_2: 8.5 g = 81.7% d. Th..

Aus dem Dimethylamino-dichloro-boran Me_2NBCl_2 schied sich im Laufe der Zeit eine zunehmende Menge der kristallinen, dimeren Verbindung $[Me_2NBCl_2]_2$ (Schmp. 142°) [140] ab.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Cl	142.0	22.30 ml 0.1n $AgNO_3$	55.68	56.37

Ergebnis. Werden Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Trichloro-phosphan im Molverhältnis 1:3 umgesetzt, so tritt eine glatte Reaktion gemäss folgendem Schema ein:

$$P(NMe_2)_3 + 3\ BCl_3 \longrightarrow 3\ Me_2NBCl_2 + PCl_3.$$

Versuch 60. Umsetzung von $P(OÄt)_3$ mit Pr_2BCl

In einem 25-ml-Kolben wurden, da die Vereinigung exotherm verlief, 5.3 g (31.90 mMol) $P(OÄt)_3$ und 4.2 g (31.70 mMol) Pr_2BCl unter Trockeneiskühlung zusammen gegeben. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler bestückt auf dem sich ein Gasableitungsrohr befand, das mit einer auf -78.9° gekühlten SCHLENKfalle verbunden war. Der Kolbeninhalt wurde einige Zeit bis fast zum Rückflusskochen erhitzt. Bei eintretender Gelbfärbung des Reaktionsgemisches entfernte man die Heizung. Darauf wurde das SCHLENKrohr auf -190° gekühlt und das noch in den Reaktionsgefässen sich befindende Äthylchlorid mittels eines schwachen Vakuums in die Falle gezogen.

Ausbeute an ÄtCl: 1.8 g = 27.90 mMol (87.5% d. Th.).

Sdp. 10-13° (Lit.: Sdp. 13.1°).

Die Identifikation des Äthylchlorids erfolgte durch seinen Siedepunkt und sein Reaktionsvermögen gegenüber Lithium in Äther, wobei sich Lithiumchlorid und Äthyllithium bildeten.

Das zurückbleibende Öl im Reaktionskolben war halogenfrei. Der Versuch dieses im HV zu destillieren scheiterte. Unter Zersetzung (ab 130° stark) destillierten 4.3 g Flüssigkeit ab, aus denen 3.5 g reines $Pr_2BOÄt$ gewonnen wurden.

Ausbeute an $Pr_2BOÄt$: 3.5 g = 24.64 mMol (77.2% d. Th.).

Sdp. 148-151°/721 Torr, n_D^{20} 1.4024 (Vergleichssubstanz aus Versuch 74: Sdp. 146-150°/718 Torr, n_D^{20} 1.4017).

Molekulargewicht $Pr_2BOÄt$

mg Einwage	⊿T	Mol.-Gew. gef.	theor.
199.9	0.330°	141.1	142.0
349.4	0.560°	145.3	142.0

Der Rückstand, der aus einer gelborangefarbenen, halbfesten, viskosen Masse bestand, betrug 3.1 g, das sind 105.6% laut untenstehender Gleichung. Er enthielt noch etwas Bor.

Ergebnis. Lässt man Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$ und Dipropyl-chloro-boran Pr_2BCl im Molverhältnis 1:1 miteinander reagieren, so tritt eine Umsetzung nach

$$P(OÄt)_3 + Pr_2BCl \longrightarrow ÄtCl + Pr_2BOÄt + ÄtPO_2$$

ein.

Versuch 61. Pyrolyse von $(Me_2N)_3P{\cdot}BH_3$

4.3 g (24.29 mMol) $(Me_2N)_3P{\cdot}BH_3$ wurden in einem evakuierten Einschlussrohr 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch eingefroren und das Rohr an der HV-Apparatur mittels eines STOCKschen HV-Öffners geöffnet. Der gebildete Wasserstoff wurde abgetöplert und volumetrisch bestimmt.

Gemessener Wasserstoff: 276 Torr/477 ccm/22° = 7.15 mMol
235 Torr/475 ccm/24° = 6.03 mMol

H_2-Gesamtmenge = 13.81 mMol

Die fraktionierte Destillation im HV ergab (Ausgangsbad -190 bis RT. Vorlage I: -30°, II: -55°, III: -190°).

III enthielt 1.19 g (26.40 mMol) Me_2NH; 0°-Tension gef. 563 Torr, Lit. 0°-Tension 165 Torr.

Molekulargewicht Me_2NH nach DUMAS

p = 76 Torr, v = 467.5 ccm, T = 295°K, g = 87.4 mg; Mol.-Gew. gef. 45.28, theor. 45.08.

II enthielt 2.03 g (20.34 mMol) $(Me_2N)_2BH$. 0°-Tension gef. 11 Torr, Lit. 8-11 Torr [217,145].

I enthielt 0.11 g einer sich nur aus Amin und Bor zusammensetzenden Flüssigkeit. Die Tension betrug bei 20° fast 1 Torr. Es dürfte sich hier um $B(NMe_2)_3$ handeln (0.11 g = 0.77 mMol).

Der dunkelrote Rückstand im Einschlussrohr wurde in Äther suspendiert, durch Filtration von der flüssigen Phase befreit und i.V. getrocknet.

Ausbeute an rotem Phosphor: 0.75 g = 24.21 mMol.

Analyse Phosphor

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	306.0	a) 5·3692.9 mg	98.88	100.00
		b) 5·3694.4 mg	98.94	100.00
		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$		

Dem Filtrat wurde der Äther i.V. entzogen, wobei 0.19 g eines weissen Rückstandes gewonnen wurden. Die qualitative Prüfung zeigte nur Amin und Bor an.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %
N	2.584	0.554 ccm N_2/707 Torr/18°	23.40

Die Stoffbilanz gibt für dieses Produkt 3.48 mMol B und 3.18 mMol Amin. Es nähert sich also der Zusammensetzung eines höherpolymeren Amino-borans $(BNMe_2)_x$.

Ergebnis. Bei 250° zersetzt sich Tris(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ unter Bildung von Wasserstoff, Dimethylamin, Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$ und roten Phosphor.

Versuch 62. Pyrolyse von $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ bei Raumtemperatur

$(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ zersetzt sich langsam schon bei Raumtemperatur. Deshalb wurden 1.73 g (12.9 mMol) Bis(dimethylamino)-phosphan-boran 10 Tage bei Zimmertemperatur unter Luftausschluss stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch färbte sich dabei tief dunkel. Es wurde mit Äther behandelt und die feste Phase abfiltriert. Nach dem Trocknen im Stickstoffstrom und i.V. resultierten 133 mg eines schwarzen Pulvers.

Analyse

Zur P- und B-Bestimmung wurden 84.1 mg in der WURZSCHMITT-Bombe aufgeschlossen.

Elem.	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	mMol/100 mg	Molverh.
C	4.723	5.25 mg CO_2	30.34	2.53	2.00
H	4.723	4.21 mg H_2O	9.98	9.90	7.84
P	42.05	48.6 mg $Mg_2P_2O_7$	32.17	1.04	0.82
B	42.05	3.77 ml 0.1n NaOH	9.70	0.90	0.71
N	ber. für Me_2N aus C-Wert		17.69	1.26	1.00

Der schwarze Rückstand besass also die Zusammensetzung $(Me_2N)_1P_{0.8}B_{0.7}H_{1.8}$.

Dem ätherischen Filtrat wurde das Lösungsmittel entzogen. Der weisse Rückstand begann sich jedoch nach einiger Zeit weiter zu zersetzen.

Ergebnis. Bis(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_2PH{\cdot}BH_3$ zersetzt sich bei Raumtemperatur. Es tritt jedoch innerhalb von 10 Tagen kein quantitativer Zerfall ein.

Versuch 63. Pyrolyse von $(Me_2N)_2PH{\cdot}BH_3$ bei 65°

2.95 g (22.02 mMol) $(Me_2N)_2PH{\cdot}BH_3$ wurden in einem evakuierten Einschlussrohr 20 Stdn. bei 65° zersetzt. Die Öffnung des Rohres und die Aufarbeitung der destillablen Substanzen erfolgte in der HV-Apparatur.

Gemessener Wasserstoff: 164 Torr/471.7 ccm/21° = 4.22 mMol.

Die fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad -190 bis RT. Vorlage I: -25°, II: -50°, III: -190°) ergab:

Fraktion III enthielt 0.21 g (4.66 mMol) Me_2NH, 0°-Tension 567 Torr (Lit.: 0°-Tension 565 Torr).

Fraktion II enthielt 0.49 g (4.90 mMol) $(Me_2N)_2BH$, 0°-Tension 10.5 Torr (Lit.: 0°-Tension 8-11 Torr).

Molekulargewicht von $(Me_2N)_2BH$ nach DUMAS

p = 23 Torr, v = 465.1 ccm, T = 295°K, g = 58.9 mg . Mol.-Gew. gef. 101.3, theor. 99.98.

Der schwarze Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Die Flüssigkeit wurde abfiltriert und dem Filtrat der Äther entzogen. Nach der Destillation im HV bei 50° resultierten 0.90 g (15.27 mMol) N-Dimethyl-borazan, das bei 35-36° schmolz (Lit.: Sdp. 49°/10^{-2} Torr, Schmp. 37°)[114].

Ausbeute an schwarzbraunem Rückstand: 1.23 g. Er färbte sich an der Luft gelb-braun.

Analyse

Elem.	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	mMol/100 mg	Molverh.
P	65.3	130.0 mg $Mg_2P_2O_7$	55.41	1.79	4.00
B	298.1	3.03 ml 0.1n NaOH	1.10	0.11	0.23
C	4.385	3.74 mg CO_2	23.29	1.94	4.33
H	4.385	2.46 mg H_2O	6.28	6.23	13.93
N	4.645	0.581 ccm N_2 715 Torr/23°	13.57	0.97	2.17

Zusammensetzung des Rückstandes: $(Me_2N)_{2.16}P_4B_{0.23}H_{0.94}$.

Ergebnis. Bei 65° zersetzt sich Bis(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_2PH{\cdot}BH_3$ quantitativ. Es bilden sich N-Dimethyl-borazan $Me_2NH{\cdot}BH_3$, Dimethylamin, Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$, Wasserstoff und feste Polymerprodukte.

Versuch 64. Pyrolyse von $(Me_2N)_2PCl{\cdot}BH_3$

In einem evakuierten Einschlussrohr wurden 3.03 g (17.99 mMol) $(Me_2N)_2PCl{\cdot}BH_3$ 4 Stdn. bei 50° und ½ Stde. bei 70-75° zersetzt. Die Öffnung des Rohres erfolgte in der HV-Apparatur.

Bestimmter Wasserstoff: 36 Torr/466 ccm/23° = 0.91 mMol.

Es liess sich auch nach schwachem Erwärmen des Zersetzungsproduktes keine flüchtigen Bestandteile abdestillieren. Das Einschlussrohr wurde daraufhin mit Stickstoff gefüllt und der Inhalt mit Äther extrahiert.

In Äther unlöslicher Rückstand 2.20 g.

Dem Filtrat wurde der Äther entzogen und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Ausbeute I: 160 mg (1.60 mMol) $(Me_2N)_2BH$ im HV bei -50° auskondensiert, 0°-Tension 8.5 Torr (Lit.: 0°-Tension 8-11 Torr). Identifikation durch Vergleich der I.R.-Spektren.

Ausbeute II: 235 mg (1.33 mMol) $(Me_2N)_3P{\cdot}BH_3$, Sdp. 47-48°/0.1 Torr, Schmp. 28-30° (Vergleichssubstanz aus Versuch 48, Schmp. 31.5°). Identifikation durch Vergleich der I.R.-Spektren.

Nach der Differenzrechnung müssen noch 435 mg ätherlösliche Substanzen vorliegen. Diese konnten nicht identifiziert werden. Bei der Destillation sublimierten weisse Festkörper in die Apparatur, während helle Produkte zurückblieben.

Die ätherunlöslichen Bestandteile enthielten 14.61% (22.95 mMol) Stickstoff[+].

[+]) Bezüglich C/H- und N-Analyse siehe Fussnote S. 122 f..

Aus diesen konnten durch Behandeln mit Chloroform 1.35 g (16.55 mMol) $Me_2NH \cdot HCl$ isoliert werden.

Analyse $Me_2NH \cdot HCl$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Cl	196.8	23.8 ml 0.1n $AgNO_3$	42.88	43.48

Daraus kann man schliessen, dass das gesamte Chlor als $Me_2NH \cdot HCl$ vorlag.

Es verblieben also 0.85 g unlösliche Substanz. Nimmt man eine quantitative $Me_2NH \cdot HCl$-Bildung an, so sind von den 22.95 mMol Stickstoff 17.99 mMol verbraucht. Es bleiben somit 4.96 mMol, die in den 0.85 g 8.18% N ausmachen.

Analyse

Element	%	mMol/100 mg	Molverhältnis
C	14.15	1.18	2.02
H	4.82	4.78	8.18
N	8.18	0.58	1.00

Durch das N:C-Verhältnis von 1:2.02 wird das Vorliegen einer Me_2N-Gruppe bestätigt. Es liegt jedoch überschüssiger Wasserstoff bezüglich N:H wie 1:6 vor.

Die Berechnung des Phosphorgehaltes des Polymerproduktes ergibt sich wie folgt. Da in den nicht identifizierten ätherlöslichen Produkten nur Spuren von P festgestellt werden konnten, wurden nur 1.33 mMol P in den 235 mg $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ erfasst. Es verblieben also 16.66 mMol P, was auf die 0.85 g berechnet 60.72% sind. Aus der Differenz zur Gesamt-%-Summe von C, H, N und P zu 100% ergibt sich ein eventueller Bor-Gehalt von 12.13%.

Analysenzusammenstellung

Element	%	mMol/100 mg	Molverhältnis
N	8.18	0.58	0.30
C	14.15	1.18	0.60
H	4.82	4.78	2.44
P	60.72	1.96	1.00
B	12.13	1.12	0.57

Formale Zusammensetzung des Rückstandes $P_{10}(NMe_2)_3B_{5.7}H_{6.4}$.

Danach folgt aus der Stoffbilanz, dass 5.85 mMol Me_2N und 3.54 mMol B nicht erfasst wurden. Sie müssen in den nicht identifizierten Produkten vorliegen.

Ergebnis. Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan-boran $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ zersetzt sich bei 50-70° quantitativ. Aus den Zersetzungsprodukten wurde Dimethylaminhydrochlorid neben wenig Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$ und Tris(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ isoliert. Weitere definierte Produkte konnten nicht erhalten werden.

Versuch 65. Pyrolyse von $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$

Bu_2PNMe_2 ist eine recht stabile Substanz. 2.03 g (10.0 mMol) in einem Kölbchen mit Rückflusskühler (Gasableitungsrohr) 3 Stunden auf 250° erhitzt, entwickelten 1.5 mMol Dimethylamin. 0.79 g (3.89 mMol) der eingesetzten Substanz, verunreinigt mit etwas Bis(dimethylamino)-boran, konnten zurückgewonnen werden. Auch beim Erhitzen der Verbindung im evakuierten Einschlussrohr (4 Stunden bis 250°) blieb noch ein Teil der Ausgangssubstanz unumgesetzt.

Daraufhin wurden 3.13 g (15.41 mMol) $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ in einem Einschlussrohr 4 Stunden auf 330-350° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wieder in der HV-Apparatur.

Gemessener Wasserstoff:	253 Torr/476 ccm/21°	= 6.46 mMol
	243 Torr/475.5 ccm/21°	= 6.30 mMol
	65 Torr/467 ccm/21°	= 1.65 mMol
	H_2-Gesamtausbeute	= 14.51 mMol

Die flüchtigen Bestandteile wurden fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -190° bis RT. Vorlage I: -30°, II: -60°, III: -190°).

Fraktion III enthielt 0.50 g (8.75 mMol) Butan (Buten).

Molekulargewicht Butan nach DUMAS

p = 48.5 Torr, v = 466.8 ccm, T = 292°K, g = 71.3 mg. Mol.-Gew. gef. 57.4, theor. 58.1.

Fraktion II enthielt 0.51 g (5.10 mMol) $(Me_2N)_2BH$, 0°-Tension 11 Torr (Lit. 0°-Tension 8-11 Torr).

Zur Bestimmung des Butengehaltes der Fraktion III wurden 6.59 mMol (253 Torr/476 ccm/20°) auf elementares Brom kondensiert. Nach erfolgter Reaktion wurden 6.02 mMol (231 Torr/475 ccm/19°) zurückgemessen, was einem Butangehalt von 91.4% entspricht.

Im Einschlussrohr befanden sich noch 2.01 g. Substanz. Davon konnten 1.59 g mit Äther herausgelöst werden. Es blieben 0.42 g rotbraun-glänzende Festkörper zurück. Die Identifikation der Rückstände gelang weder durch Umsetzung mit Diboran, fraktionierte Destillation, IR-Spektren, noch durch Analysen.

Ergebnis. Dibutyl-dimethylamino-phosphan-boran $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ zersetzt sich bei 350° völlig. Hierbei bilden sich Wasserstoff, Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$, Butan (Buten) und nicht identifizierte Rückstände.

VII) Zur Kenntnis von Amino-arsanen

Versuch 66. Umsetzung von Me_2NH mit $AsCl_3$ im Molverhältnis 6:1

In einem 2-Ltr.-Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr wurden 90 g (0.5 Mol) $AsCl_3$ in 800 ml Äther vorgelegt und mittels eines Eisbades gekühlt. In das unter Stickstoff stehende Reaktionsgemisch wurden 135 g (3 Mol) mittels KOH getrocknetes Dimethylamin innerhalb von 3 Stunden eingeleitet. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter gerührt. Das Dimethylamin-hydrochlorid wurde abfiltriert und aus dem Filtrat das $As(NMe_2)_3$ durch Destillation in einer Stickstoffatmosphäre unter Normaldruck destilliert.

Ausbeute an $As(NMe_2)_3$: 59 g = 57.0% d.Th..

Sdp. 55°/9 Torr, Sdp. 173-174°/723 Torr (Lit. Sdp. 55-57°/10 Torr, Sdp. 170.0°/720 Torr), n_D^{20} 1.4825, D_4^{20} 1.124.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
N	170.5	24.4 ml 0.1n HCl	20.03	20.29
As	170.5	4.15 ml 0.4n $KBrO_4$	36.38	36.16

Ergebnis. 6 Mol Dimethylamin setzen sich mit 1 Mol Trichloro-arsan $AsCl_3$ unter $Me_2NH \cdot HCl$-Abscheidung zum Tris(dimethylamino)-arsan $As(NMe_2)_3$ um.

Versuch 67. Umsetzung von Me_2NH mit $AsCl_3$ im Molverhältnis 4:1

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 66. Es wurden 90 g (0.5 Mol) $AsCl_3$ mit 90 g (2 Mol) Dimethylamin zur Reaktion gebracht. Als Lösungsmittel wurde hier statt Diäthyläther, gereinigter und getrockneter Petroläther (Sdp. 50-70°) verwendet.

Ausbeute an $(Me_2N)_2AsCl$: 75 g = 75.4% d. Th..

Sdp. 69°/10 Torr, n_D^{20} 1.5520.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
N	245.3	24.5 ml 0.1n HCl	13.99	14.11
Cl	291.2	14.5 ml 0.1n $AgNO_3$	17.66	17.86

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
191.9	0.223°	200.4	198.5
263.6	0.305°	201.3	198.5

Ergebnis. 4 Mol Dimethylamin setzen sich mit 1 Mol Trichloro-arsan $AsCl_3$ unter $Me_2NH \cdot HCl$-Abscheidung zum Bis(dimethylamino)-chloro-arsan $(Me_2N)_2AsCl$ um.

Versuch 68. Umsetzung von Me_2NH mit $AsCl_3$ im Molverhältnis 2:1

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 66. Es wurden 90 g (0.5 Mol) $AsCl_3$ mit 45 g (1 Mol) Dimethylamin zur Reaktion gebracht. Das Me_2NAsCl_2 konnte bei nur geringer Zersetzung unter Normaldruck in einer Stickstoffatmosphäre destilliert werden.

Ausbeute an Me_2NAsCl_2: 64 g = 68.5% d. Th..

Sdp. 177.8-178°/712 Torr, Sdp. 179°/721 Torr, n_D^{22} 1.5505.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Cl	105.1	11.0 ml 0.1n $AgNO_3$	37.04	37.34
N	125.9	6.7 ml 0.1n HCl	7.44	7.38
As	185.2	4.9 ml 0.1n $KBrO_4$	39.64	39.45

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
228.9	0.277°	192.4	189.9
309.2	0.388°	191.0	189.9

Ergebnis. 2 Mol Dimethylamin setzen sich mit 1 Mol Trichloro-arsan unter $Me_2NH \cdot HCl$-Abscheidung zum Dimethylamino-dichloro-arsan Me_2NAsCl_2 um.

Versuch 69. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $As(NMe_2)_3$

5.5 g (26.6 mMol) $As(NMe_2)_3$ wurden mit 70 ml Äther in einem 100-ml-Kolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler und Tropftrichter unter Stickstoff vorgelegt. Dazu liess man 6.1 g (80.1 mMol) CS_2 in 10 ml Äther langsam zutropfen. In stark exothermer Reaktion bildeten sich leicht gelbliche Kristalle. Anschliessend wurde noch 10 Minuten zum schwachen Rückflusskochen des Äthers erhitzt. Die kristalline Substanz wurde abfiltriert.

Ausbeute an $As(SC(S)NMe_2)_3$: 11.4 g = 98.6% d. Th..

Weiteres CS_2 wirkte auf die Verbindung nicht mehr ein, so dass auch ein Überschuss an Schwefelkohlenstoff zur Reaktion eingesetzt werden konnte. Die Substanz wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

Schmp. im offenen Kapillarröhrchen: 269-270°. Schmp. im zugeschmolzenen Röhrchen: 240° (Lit. Schmp. 235°) [62].

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
S	58.4	187.7 mg $BaSO_4$	44.07	44.18
As	406.0	4.6 ml 0.4n $KBrO_4$	16.97	17.20

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
128.6	0.070°	427.8	435.6
115.8	0.062°	435.0	435.6

Ergebnis. Tris(dimethylamino)-arsan $As(NMe_2)_3$ nimmt drei Moleküle Schwefelkohlenstoff zum Tris(dimethyl-dithiocarbamino)-arsan $As(SC(S)NMe_2)_3$ auf.

Versuch 70. Umsetzung von Anilin mit $As(SC(S)NMe_2)_3$

In einem 50-ml-Kolben mit Rückflusskühler wurden 4 g (9.2 mMol) $As(SC(S)NMe_2)_3$ und 3 g (32.2 mMol) Anilin zusammengegeben und erwärmt, wobei die Festsubstanz in Lösung ging. Unter kräftigem Aufsieden des Reaktionsgemisches entwickelte sich H_2S und es schied sich Arsen(III)sulfid ab. Nachdem noch kurze Zeit erhitzt wurde, trennte man das As_2S_3 von der Flüssigkeit.

Ausbeute an As_2S_3: 1.1 g = 97.4% d.Th..

Analyse As_2S_3

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
S	129.2	367.0 mg $BaSO_4$	39.02	39.10

Die flüssige Phase wurde mit wenig Methanol aufgenommen. Nach Zusatz von Wasser fiel ein weisser, kristalliner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute an $PhHNC(S)NMe_2$: 4.0 g = 80.5% d.Th..

Schmp. der aus Äthanol umkristallisierten Substanz: 132-133° (Lit. Schmp. 133°) [176].

Ergebnis. Bei der Einwirkung von Anilin auf Tris(dimethyl-dithiocarbamino)-arsan $As(SC(S)NMe_2)_3$ bleibt die As-S-Bindung erhalten. Es bilden sich Schwefelkohlenstoff, Arsen(III)sulfid und N-Phenyl-N'N'-dimethyl-thioharnstoff $PhHNC(S)NMe_2$.

Versuch 71. Umsetzung von Monomethylamin mit $AsCl_3$

Bei der Darstellung von Tris(dimethylamino)-arsan mit monomethylaminhaltigem Dimethylamin fiel beim Eindampfen des Äthers ein weisser, kristalliner Niederschlag aus, der vom letzten Rest Äther abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wurde.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %	mMol / 100 mg	Molverh.
N	163.3	17.1 ml 0.1n HCl	17.57	17.74	1.25	1.50
As	410.7	16.8 ml 0.1n $KBrO_4$	62.86	63.23	0.84	1.00

Die Substanz könnte somit die Zusammensetzung $As_2(NMe)_3$ bzw. $As_4(NMe)_6$ haben.

Daher wurden 40 g (220.7 mMol) $AsCl_3$ in einem 500-ml-Kolben mit Rührer, Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr in 400 ml Äther unter Stickstoff vorgelegt, mittels Eis gekühlt und 31 g (1 Mol) Monomethylamin innerhalb einer Stunde eindestilliert. Vom ausgefallenen $MeNH_2 \cdot HCl$ wurde abfiltriert und dem Filtrat der Äther i.V. entzogen. Die resultierenden weissen Kristalle waren

ätherfeucht wieder in diesem Lösungsmittel löslich, nach dem Trocknen jedoch nicht mehr.

Ausbeute an $As_4(NMe)_6$: 16 g = 61.2% d. Th..

Nach dem Umlösen in Benzol schmolz die Substanz zwischen 113-116°. Sie konnte bei einer Badtemperatur von 110-115° im HV sublimiert werden. Schmp. des Sublimats: 122-125°. Auch nach wiederholtem Sublimieren und Umkristallisieren war der Schmp. nicht schärfer.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	5.091	2.79 mg CO_2	14.96	15.21
H	5.091	1.70 mg H_2O	3.74	3.83

Molekulargewicht

mg Einw.	Δ T	Mol.-Gew. gef.	theor.
198.3	0.102°	452.7	473.9
216.4	0.109°	462.3	473.9

Ergebnis. Bei der Einwirkung von Monomethylamin auf Trichloro-arsan $AsCl_3$ im Molverhältnis 9:2 bildet sich unter $MeNH_2 \cdot HCl$-Abscheidung das Tetrakis-(arsen)-hexakis(methylimid) $As_4(NMe)_6$.

Versuch 72. Umsetzung von $As_4(NMe)_6$ mit Methyljodid

1.7 g (35.87 mMol) $As_4(NMe)_6$ wurden unter Stickstoff in 40 ml Benzol gelöst und mit einem Überschuss an Methyljodid (ca. 4 g) versetzt. Unter Lichtausschluss liess man das Reaktionsgemisch 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Der ausgefallene, weisse Niederschlag wurde i.V. abfiltriert und gründlich mit Benzol gewaschen.

Ausbeute an $[Me_4N]J$: 0.70 g = 97.0% d. Th..

Die benzolische Lösung war gelb gefärbt. Das Lösungsmittel wurde i.V. abgezogen und die goldgelbe Festsubstanz bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an $As_4(NMe)_5J_2$: 2.47 g = 98.5% d. Th..

Analyse $[Me_4N]J$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
J	170.8	8.5 ml 0.1n $AgNO_3$	63.16	63.13
C	3.202	2.798 mg CO_2	23.85	23.89
H	3.202	1.787 mg H_2O	6.25	6.02

Analyse $As_4(NMe)_5J_2$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
J	228.6	6.5 ml 0.1n $AgNO_3$	36.09	36.33
N	171.8	12.0 ml 0.1n HCl	9.75	10.02

Molekulargewicht $As_4(NMe)_5J_2$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
547.8	0.180°	708.7	698.7
261.6	0.087°	700.2	698.7

Das $As_4(NMe)_5J_2$ schmolz im abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 161-163° unter Bildung einer roten Schmelze, die nach dem Abkühlen wieder einen gelben Festkörper gab. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther wurde kein schärferer Schmp. gefunden.

Ergebnis. Aus $As_4(NMe)_6$ wird durch überschüssiges Methyljodid eine Monomethylamin-Gruppe herausgespalten. Es entsteht dabei Tetramethylammoniumjodid und Tetrakis(arsen)-pentakis(methylimid)-dijodid $As_4(NMe)_5J_2$.

Versuch 73. Umsetzung von $As(OMe)_3$ mit Pr_2BBr

In einem 100-ml-Kolben mit Rückflusskühler wurden 24.8 g (140.2 mMol) Pr_2BBr im gleichen Volumen abs. Hexan vorgelegt. Dazu liess man 7.9 g (47.02 mMol) $As(OMe)_3$ unverdünnt zutropfen, wobei eine exotherme Reaktion eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde daher mit Trockeneis gekühlt. Nach beendetem Zutropfen wurde die mittels eines Magnetrührers gerührte Lösung 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Hexan unter Normaldruck in einer Stickstoffatmosphäre und der Rückstand i.V. fraktioniert destilliert.

Fraktion 1) Hexan: Sdp. 67°, n_D^{20} 1.3758 (Lit.: Sdp. 69°, n_D^{20} 1.37537).

Fraktion 2) Pr_2BOMe: Sdp. 28°/9 Torr (gekühlte Vorlage), Sdp. 137-139°/718 Torr, n_D^{20} 1.4029.

Fraktion 3) $AsBr_3$: Sdp. 88°/9 Torr, Schmp. 31° (Lit. Schmp. 31°).

Ausbeute an Pr_2BOMe: 14.8 g = 81.8% d. Th.,

Ausbeute an $AsBr_3$: 13.5 g = 91.4% d. Th..

Analyse

Substanz	Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Pr_2BOMe	B	181.9	14.0 ml 0.1n NaOH	8.33	8.45
$AsBr_3$	Br	112.4	10.7 ml 0.1n $AgNO_3$	76.08	76.20

Molekulargewicht Pr_2BOMe

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
138.4	0.251°	128.4	128.0
102.1	0.180°	132.1	128.0

Ergebnis. Mittels Dipropyl-bromo-boran Pr_2BBr lassen sich die As-O-Bindungen des Trimethoxo-arsans $As(OMe)_3$ quantitativ spalten. Es entsteht Tribromo-arsan $AsBr_3$ und Dipropyl-methoxo-boran Pr_2BOMe.

Versuch 74. Umsetzung von $As(OÄt)_3$ mit Pr_2BBr

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 73. Es wurden 23.4 g (132.3 mMol) Pr_2BBr und 9.3 g (44.27 mMol) $As(OÄt)_3$ miteinander zur Reaktion gebracht.

Ausbeute an $Pr_2BOÄt$: 15.8 g = 83.8% d.Th..

Sdp. 37°/9 Torr, Sdp. 146-150°/718 Torr, n_D^{20} 1.4017.

Ausbeute an $AsBr_3$: 12.3 g = 88.3% d.Th..

Sdp. 68-69°/5 Torr, Schmp. 31°.

Analyse $Pr_2BOÄt$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
B	109.2	7.4 ml 0.1n NaOH	7.33	7.62

Molekulargewicht $Pr_2BOÄt$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
101.4	0.166°	142.3	142.0
114.8	0.181°	147.7	142.0

Ergebnis. Die As-O-Bindungen im Triäthoxo-arsan $As(OÄt)_3$ werden durch Dipropyl-bromo-boran Pr_2BBr gespalten. Es entsteht Tribromo-arsan $AsBr_3$ und Dipropyl-äthoxo-boran $Pr_2BOÄt$.

VIII) Über Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$

Versuch 75. Reduktion von $(Me_2N)_2PCl$ mittels Natrium

Bei einem für diese Reduktion typischen Ansatz bestand der magnetisch gerührte Inhalt eines 250-ml-Dreihalskolbens, der mit einem Gaseinleitungsrohr, einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler versehen war, aus 70 ml abs. Hexan bzw. abs. Petroläther (Sdp. 60-70°) und 2 g (87.0 mMol) in siedendem Toluol zerkleinertem Natrium. Das Alkalimetall wurde in ca. der doppelt äquivalenten Menge vorgelegt, um ein möglichst rasches Abreagieren der Chlor-Phosphor-Verbindung zu ermöglichen.

Die Apparatur wurde mit analysenreinem Stickstoff sorgfältig gefüllt und die Reduktion unter peinlichstem Ausschluss von Luft durchgeführt. Dies wurde dadurch erreicht, dass man das Reaktionsgemisch unter einem dauernden Überdruck von Stickstoff hielt. Nun liess man 7 g (45.28 mMol) $(Me_2N)_2PCl$, die ebenfalls in 70 ml Petroläther bzw. Hexan gelöst waren, bei Zimmertemperatur innerhalb von 4 Stunden zutropfen. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich dabei nur schwach. Der ausgefallene weisse Niederschlag von NaCl nahm während der Reaktion eine immer tiefere blau-violette Färbung an. Nach der Vereinigung der Komponenten rührte man noch ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur weiter. Das Natrium, das sich während der Reaktion mit einer dunklen Schicht überzog, wurde dabei wieder metallisch glänzend. Der Niederschlag wurde von der flüssigen Phase durch Filtration i.V. getrennt und in einer Stickstoffatmosphäre mit etwas abs. Lösungsmittel gewaschen. Das gelbliche Filtrat wurde auf Chloridionen geprüft. Waren solche vorhanden, wurde frisches Natrium zugegeben und noch ca. 1 Stunde gerührt. Der gelblichen Lösung wurde das Lösungsmittel in der Kälte i.V. entzogen und der Rückstand im HV destilliert.

Die einzelnen Fraktionen bestanden aus:

1) $P(NMe_2)_3$, das in einer Kältefalle bei -78.9° abgefangen wurde,
2) $P_2(NMe_2)_4$, das bei 50° überging +),
3) $P_3(NMe_2)_5$, das bei 85-90° überging und
4) nicht destillierbaren Polymeren.

Die Destillation wurde im Detail wie folgt vorgenommen:

+) Die Destillationstemperatur hing stark von der Destillationsgeschwindigkeit ab. So lag sie bei der vorsichtigen Destillation aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch normalerweise bei 52-55°.

Als Destillationsgerät diente eine normale kleine Brücke mit 14.5 mm Schliffen, die neben dem Thermometer einen SCHIFFschen Hahn zum Einleiten von Gasen besass. Die Apparatur wurde mit Stickstoff gründlich ausgespült, der Kolben mit den zu destillierenden Substanzen angebracht und das ganze System auf HV evakuiert. Unter leichtem Erwärmen des Kolbeninhaltes zog man das $P(NMe_2)_3$ in eine Kältefalle und destillierte dann das $P_2(NMe_2)_4$. Diese Verbindung schied sich in der Apparatur in Form schöner, langer, nadelförmiger Kristalle ab, die durch vorsichtiges Erwärmen des Destillationsgerätes in die Vorlage kondensiert wurden. Durch die ausgeprägte Kristallisationstendenz dieser Substanz, blieb, nachdem die Fraktion abdestilliert war, meist ein geringer Rest in der Apparatur, der nur schwer entfernt werden konnte. Daher liess man den Destillationskolben jetzt abkühlen, fror die noch zu destillierenden Produkte mittels flüssiger Luft ein, füllte die Apparatur mit Stickstoff und brachte den Kolben an eine entsprechende neue, mit Stickstoff gefüllte Destillationsapparatur. Diese wurde wieder auf HV evakuiert, worauf das $P_3(NMe_2)_5$ destilliert werden konnte. Die Verbindung schied sich als gelblich-grünes Öl in der Vorlage ab. Als Rückstand blieben gelbliche, zähe, ölige zum Teil feste Polymerprodukte, deren Amingehalt mit steigender Behandlungstemperatur fiel. Die für die Substanzen relativ hohe Destillationstemperatur liess somit neue P-P-Bindungen knüpfen, wobei gleichzeitig $P(NMe_2)_3$ abgespalten wurde. Daher musste das am Schluss übergehende Produkt zur Reinigung von dem durch pyrolytische Umlagerungen entstandenen $P(NMe_2)_3$ kurze Zeit im HV erwärmt werden.

Der abfiltrierte, im trockenen Zustand hellblau aussehende Niederschlag liess sich wegen seines feinen Verteilungsgrades ohne grosse Schwierigkeiten in einem inerten Lösungsmittel vom überschüssigen Natrium trennen.

Ausbeute getrockneter Rückstand: 2.93 g.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %
Cl	140.3	21.4 ml 0.1n $AgNO_3$	54.08

Auf Grund dieser Cl-Analyse bestand der Rückstand zu 89.2% aus Kochsalz. In Gramm ausgedrückt sind dies 2.61 g. Die theor. Ausbeute wäre 2.65 g NaCl. Dies entspricht innerhalb der Ausarbeitungsfehler einer quantitativen Umsetzung.

Ausbeuten der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen:

1) $P(NMe_2)_3$: 2.0 g = 27.06%, bezogen auf P (12.25 mMol),

2) $P_2(NMe_2)_4$: 1.4 g = 25.95%, bezogen auf P (5.88 mMol),

3) $P_3(NMe_2)_5$: 0.8 g = 16.92%, bezogen auf P (2.55 mMol).

Auf Grund der Stoffbilanz enthält der Rückstand 4) 17.54 mMol Me_2N und 13.62 mMol P, was der formalen Zusammensetzung $P_1(NMe_2)_{1.29}$ entspricht.

Diese zurückbleibenden, nicht destillierbaren aus öligen und festen Substanzen sich zusammensetzenden Polymerprodukte, liessen sich in Benzol-lösliche und in diesem Lösungsmittel unlösliche trennen. Zu diesem Zweck wurde der Rückstand mit abs. Petroläther behandelt, wobei eine mehr oder weniger stark gelb gefärbte Suspension erhalten wurde. Die Festkörper wurden durch Filtration i.V. unter Luftabschluss von der Flüssigkeit getrennt. Die trockenen Polymeren, die sich an der Luft rot-braun färben, wurden in einen Kolben gebracht und mit abs. Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wurde von den unlöslichen Anteilen wie oben beschrieben mittels einer Fritte getrennt. Die so erhaltenen, in Benzol unlöslichen Anteile wurden i.V. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die orange-rot-farbene Benzollösung wurde mit abs. Petroläther behandelt, wobei eine hellgelbe Substanz ausfiel. Diese wurde ebenfalls abfiltriert und i.V. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse $P_2(NMe_2)_4$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.020	5.840 mg CO_2	39.64	40.33
H	4.020	3.700 mg H_2O	10.30	10.15
N	116.2	19.41 ml 0.1n HCl	23.40	23.52
P	183.7	169.0 mg $Mg_2P_2O_7$	25.61	26.01

Analyse $P_3(NMe_2)_5$

Die Bestimmung des Phosphorgehaltes brachte einige Schwierigkeiten mit sich, da sich die üblichen Aufschlussverfahren als unzulänglich erwiesen. Nur nach ziemlich drastischen Methoden, wie einem Aufschluss in der glühenden WURZSCHMITT-Bombe mit Kupfer-Dichtung oder einer Behandlung mit Brom, Perchlorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure konnte eine quantitative Erfassung des Phosphors erreicht werden.

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	3.489	4.93 mg CO_2	38.56	38.33
C	5.051	7.08 mg CO_2	38.25	38.33
H	3.489	3.00 mg H_2O	9.62	9.65
H	5.051	4.43 mg H_2O	9.81	9.65
N	3.211	0.645 ccm N_2 710 Torr/26°	21.92	22.35
P	182.0	657.8 mg $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$	29.62	29.66

Analyse der in Benzol unlöslichen Produkte

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %
N	2.479	0.202 ccm N_2/721 Torr/25°	8.85
N	4.485	0.378 ccm N_2/722 Torr/24°	9.42

Analyse des in Benzol löslichen Produktes $P_{18}(NMe_2)_{12}$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %	mMol/100 mg	Molver.
P	70.3	122.6 mg $Mg_2P_2O_7$	48.54	50.15	1.57	1.48
N	2.350	0.318 ccm N_2 723 Torr/23°	14.84	15.05	1.06	1.00

Molekulargewicht $P_2(NMe_2)_4$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
110.6	0.109°	236.3	238.3

Molekulargewicht $P_3(NMe_2)_5$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
191.5	0.142°	314.1	313.3
159.7	0.117°	317.9	313.3

Molekulargewicht des in Benzol löslichen Produktes $P_{18}(NMe_2)_{12}$

Die Substanz wurde in 7.0 ml Benzol gelöst. 5 ml davon wurden in die Molgewichtsapparatur einpipettiert. Da die benzolische Lösung nach einiger Zeit trüb wurde, musste die Bestimmung möglichst rasch durchgeführt werden.

Einw.: 174.9 mg in 7.0 ml Benzol. 124.9 mg sind also in 5.0 ml enthalten. ΔT: 0.028°. Mol.-Gew. gef. 1039, theor. 1086.6.

Ergebnis. Bei der Reduktion von Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ mit metallischem Natrium entstehen neben Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ durch Disproportionierung Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$, Pentakis(dimethylamino)-triphosphan $(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)\text{-}P(NMe_2)_2$ und höhere Polymerprodukte.

Versuch 76. Selbstzersetzung von $P_2(NMe_2)_4$

Bei Raumtemperatur blieben 4.41 g (18.51 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ 4 Tage sich selbst überlassen. Der Kolbeninhalt bestand dann aus einer gelben, flüssigen Phase, die bei -10° noch kristallisierte. Die fraktionierte Destillation erfolgte wie im Versuch 75 im HV, wobei das gebildete $P(NMe_2)_3$ in einer Kältefalle (-190°) auskondensiert wurde.

Ausbeuten: Zurückgewonnenes $P_2(NMe_2)_4$: 2.82 g = 11.84 mMol; $P(NMe_2)_3$: 0.91 g = 5.58 mMol; $P_3(NMe_2)_5$: 0.17 g = 0.54 mMol und polymerer Rückstand: 0.32 g.

Auf Grund der Ausbeuten an $P(NMe_2)_3$, $P_2(NMe_2)_4$ und $P_3(NMe_2)_5$ besteht der Rückstand aus 6.14 mMol P und 7.24 mMol NMe_2, was einer Zusammensetzung $P_{10}(NMe_2)_{11.8}$ entspricht.

Der Rückstand glich in seinen Eigenschaften den bereits bei der Darstellung von $P_2(NMe_2)_4$ beschriebenen Polymeren. Er enthielt wieder Benzol-lösliche und Benzol-unlösliche Bestandteile.

Ergebnis. Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ disproportioniert sich bei Raumtemperatur. Es wurden neben unzersetztem $P_2(NMe_2)_4$, Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$, Pentakis(dimethylamino)-triphosphan $P_3(NMe_2)_5$ und höhere Polymerprodukte erhalten, also dieselben Substanzen, die auch bei der Darstellung des $P_2(NMe_2)_4$ anfallen (vgl. Versuch 75).

Versuch 77. Einwirkung von Sauerstoff auf $P_2(NMe_2)_4$

In einem 100-ml-Zweihalskolben wurden 2.85 g (11.96 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ in 50 ml abs. Petroläther (Sdp. 60-70°) vorgelegt. Durch ein in die Flüssigkeit eintauchendes Gaseinleitungsrohr leitete man einen mit konz. H_2SO_4 getrockneten Luftstrom. Die zweite Öffnung des Kolbens wurde mit einem Kühlrohr ($CaCl_2$-Rohr) versehen. Man kühlte das Reaktionsgemisch mit Eis, um die exotherme Reaktion zu mildern. Nach 2stündigem Durchleiten von Luft war die Umsetzung beendet. Nach Abzug des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, das im HV fraktioniert destilliert wurde.

Ausbeute an $(Me_2N)_4P_2O_2$: 1.63 g = 50.4% d.Th. . Sdp. 128-130°/0.5 Torr.

Während der Destillation zersetzte sich das Öl, wobei grössere Mengen uneinheitlicher, polymerer Substanzen zurückblieben.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.288	5.58 mg CO_2	35.51	35.55
H	4.288	3.30 mg CO_2	8.61	8.95

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
240.3	0.205°	273.0	270.3
212.9	0.180°	275.4	270.3

Ergebnis. Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ addiert Sauerstoff zum Diphosphor(IV)säure-tetrakis(dimethylamid)$(Me_2N)_4P_2O_2$.

Versuch 78. Umsetzung von Diboran mit $P_2(NMe_2)_4$

1.09 g (4.56 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ wurden mit 10 ml Äther in einer Falle eingefroren (-190°) und auf HV evakuiert. Darauf kondensierte man 8.12 mMol Diboran. Bei -78.9° bildete sich im Äther ein weisser Niederschlag, der sich auch bei Raumtemperatur nur teilweise löste. Durch fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad: -78.9°, Vorlage I: -135°, II: -190°) wurde Äther und überschüssiges Diboran vom Festprodukt getrennt.

Fraktion I enthielt Äther mit 0.70 mMol $(BH_3)_2$ (acidimetrische Bestimmung nach Versetzen mit Aceton/Wasser; Verbrauch: 14.0 ml 0.1n NaOH).

Fraktion II enthielt 2.81 mMol $(BH_3)_2$. Es wurden also 3.51 mMol $(BH_3)_2$ zurückgewonnen.

Umsetzungsverhältnis $P_2(NMe_2)_4$: $(BH_3)_2$ = 4.56 mMol: 4.61 mMol = 1.00: 1.01.

Ausbeute an $(Me_2N)_4P_2 \cdot 2\ BH_3$: 1.17 g = 96.5% d.Th.

Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-60°) wurden schöne, klare Kristalle erhalten. Im offenen Kapillarröhrchen begannen sie sich bei 132° zu zersetzen. Bei 144° trat vollständige Zersetzung unter Bildung von braungelben Festkörpern ein.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.387	5.83 mg CO_2	36.27	36.12
H	4.387	4.34 mg H_2O	11.07	11.32

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
99.1	0.085°	271.5	265.9
111.4	0.096°	270.2	265.9

Ergebnis. Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ setzt sich unter Aufnahme von Diboran zum Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan-bis(boran) $(Me_2N)_4P_2 \cdot 2\ BH_3$ um.

Versuch 79. Einwirkung von Schwefel auf $P_2(NMe_2)_4$

0.2 g (6.86 mMol) Schwefel wurden in 15 ml Benzol gelöst und mit der sich unter Stickstoff befindlichen Lösung von 0.8 g (3.36 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ durch Zutropfen vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Eis gekühlt. Nach der Vereinigung der Komponenten wurde der Kolben kurze Zeit erwärmt. Daraufhin zog man das Benzol i.V. ab. Es blieben leicht gelbliche Kristalle als Rückstand. Diese wurden aus Petroläther (Sdp. 60-70°) umkristallisiert. Man erhielt dadurch weisse, stark glänzende Kristalle.

Ausbeute an $(Me_2N)_4P_2S_2$: 0.435 g = 42.8% d. Th..

Nach weiterem Umkristallisieren zeigte die Substanz einen Schmp. von 227° im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen. Beim langsamen Erhitzen zersetzte sich die Verbindung nur wenig.

Analyse

Element	gef. %	theor. %	mg Einw.	Bestimmung
C +)	32.6	31.77		
H	8.1	8.00		
S	20.6	21.21		
P	20.95	20.49	10.304	148.610 mg $(NH_4)_3PO_4 \cdot 14\ MoO_3$

Ergebnis. 1 Mol Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ lagert in benzolischer Lösung 2 Mol Schwefel an. Es entsteht das Dithiodiphosphor(IV)säuretetrakis(dimethylamid) $(Me_2N)_4P_2S_2$.

Versuch 80. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf $P_2(NMe_2)_4$

0.8 g (3.36 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ wurden in 70 ml Äther vorgelegt. Bei Zugabe von CS_2, das im Überschuss verwendet wurde, trat zuerst eine hellrote Färbung

+) Bezüglich C/H- und S-Analyse siehe Fussnote S. 122 f.

auf, die sich ziemlich schnell nach dunkelrotbraun hin verfärbte. Das Reaktionsgemisch trübte sich dabei. Nach 12stündigem Aufbewahren bei -10° wurde der Äther i.V. abgezogen, wobei ein dunkelrotbraunes Öl zurückblieb.

Die Ausbeute betrug 1.03 g = 97.75% d.Th., wenn man annimmt, dass sich $P_2(NMe_2)_4$ und CS_2 im Molverhältnis 1:1 umsetzten.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %	mMol/100 mg	Molverh.
P	106.2	73.9 mg $Mg_2P_2O_7$	19.37	19.71	0.62	1.00
S	106.2	158.4 mg $BaSO_4$	20.49	20.39	0.64	1.02

Ergebnis. Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich im Molverhältnis 1:1. Über die Konstitution des entstehenden rotbraunen Öles der Zusammensetzung $P_2(NMe_2)_4 \cdot CS_2$ kann keine Aussage gemacht werden.

Versuch 81 Einwirkung von Brom auf $P_2(NMe_2)_4$

1.3 g (5.5 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ wurden in 40 ml Petroläther unter Stickstoff vorgelegt, mittels eines Magnetrührers kräftig gerührt und durch Eis gekühlt. Liess man jetzt 1.8 g (11.3 mMol) Brom in 30 ml Petroläther zutropfen, so fiel grundsätzlich eine gewisse Menge eines weissen Niederschlages aus. Diesen abzufiltrieren, hatte sich bei einem Vorversuch als nutzlos erwiesen, da die so hergestellte klare Lösung beim weiteren Zutropfen des Broms stets eine neue Menge des Niederschlages abschied. So wurde, wie aus der Ansatzmenge ersichtlich wird, das Brom im Überschuss zugegeben. Der Ansatz wurde so gewählt, dass die Hälfte des entstehenden $(Me_2N)_2PBr$ als $(Me_2N)_2PBr_3$ gefällt wurde. Die gewonnenen Ergebnisse entsprachen den Voraussagen recht gut.

Ausbeute 1) $(Me_2N)_2PBr$: 0.94 g = 86.5% d.Th.,

Ausbeute 2) $(Me_2N)_2PBr_3$: 1.91 g = 97.5% d.Th..

1), das die typische Reaktionsfähigkeit dieser Substanz zeigte, wurde im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert (Sdp. 34°/1.3 Torr), mit Brom zu 2) umgesetzt und aus Acetonitril/Äther umkristallisiert (Schmp. 207°).

Analyse $(Me_2N)_2PBr_3$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
Br	177.8	14.8 ml 0.1n $AgNO_3$	66.52	66.81

Ergebnis. Die P-P-Bindung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$ wird durch Brom leicht gespalten. Es entstehen je nach der verwendeten Brommenge die entsprechenden Phosphor-Brom-Verbindungen Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$ und Bis(dimethylamino)-phosphortribromid $(Me_2N)_2PBr_3$.

Versuch 82. Einwirkung von Brom auf $P_3(NMe_2)_5$

In einem 100-ml-Kolben mit seitlichem Hahn wurden 1.0 g (3.19 mMol) $P_3(NMe_2)_5$ in 30 ml abs. Petroläther (Sdp. 60-70°) vorgelegt und mittels eines Magnetrührers kräftig gerührt. Durch den seitlichen Hahn wurde ein dauernder, geringer Stickstoffüberdruck hergestellt. 1.6 g (6.67 mMol) Brom wurden in 50 ml Petroläther gelöst und dem $P_3(NMe_2)_5$, das mittels Trockeneis gekühlt wurde, langsam zugetropft. An der Eintropfstelle bildete sich unter spontaner Entfärbung des Halogens ein Niederschlag, der sich jedoch zum grössten Teil wieder löste. Nachdem die Komponenten zusammen waren, liess man noch 1 Stunde bei Raumtemperatur weiter rühren. Daraufhin wurde der ausgefallene Niederschlag i.V. abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Dem Filtrat wurde der Petroläther i.V. entzogen und der Rückstand zur Vermeidung von Disproportionierungen bei 1 Torr über eine Mikrobrücke mit einer gekühlten Vorlage in annähernd 2 gleiche Teile fraktioniert destilliert.

Ausbeute 1) $(Me_2N)_2PBr_3$: 1.0 g = 87.3% d.Th.,

Ausbeute 2) "Me_2NPBr_2" : 0.6 g = 80.0% d.Th., n_D^{20} 1.5923 (Me_2NPBr_2: n_D^{20} 1.6012), Sdp. 28-30°/1 Torr.

Ausbeute "$(Me_2N)_2PBr$" : 0.4 g = 63.0% d.Th., n_D^{20} 1.5579 ($(Me_2N)_2PBr$: n_D^{20} 1.5513), Sdp. 30-33°/1 Torr.

Analyse

Substanz	Elem.	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor.%
$(Me_2N)_2PBr_3$	Br	138.4	11.68 ml 0.1n $AgNO_3$	67.44	66.81
Me_2NPBr_2	Br	174.1	13.90 ml 0.1n $AgNO_3$	63.80	68.04
$(Me_2N)_2PBr$	Br	118.2	6.75 ml 0.1n $AgNO_3$	45.64	40.15

Aus diesen Werten errechnet sich, dass 83.5% der $PNMe_2$-Gruppen und 80.1% der $P(NMe_2)_2$-Gruppen erfasst worden sind.

Ergebnis. Bei der Umsetzung von 1 Mol Pentakis(dimethylamino)-triphosphan $P_3(NMe_2)_5$ mit 3 Mol Brom, entsteht Bis(dimethylamino)-phosphortribromid

$(Me_2N)_2PBr_3$, Dimethylamino-dibromo-phosphan Me_2NPBr_2 und Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$. Wenngleich auch die letzten beiden Flüssigkeiten nicht völlig analysenrein erhalten werden konnten, sind sie auf Grund der Ausbeuten, Brechungsindizes und Bromanalysen als die oben angegebenen Verbindungen charakterisiert.

Die Ergebnisse des Spaltungsversuches mit Brom bestätigen die Kettenstruktur des Pentakis(dimethylamino)-triphosphans $P_3(NMe_2)_5$.

Versuch 83 Einwirkung von Methyljodid auf $P_2(NMe_2)_4$

In 20 ml abs. Äther wurden 1.1 g (4.62 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ vorgelegt und mittels eines Magnetrührers kräftig gerührt. 0.7 g (4.93 mMol) MeJ wurden auf einmal zugegeben. Unter der anfänglichen Trockeneiskühlung trat nur eine sehr langsame Reaktion ein, wobei sich der ausfallende Niederschlag gelblich färbte. Nach der Entfernung der Kühlung nahm die Menge des ausfallenden Niederschlages rascher zu. Die Gelbfärbung intensivierte sich dabei. Nach 16stündiger Reaktionsdauer wurde der Niederschlag i.V. abfiltriert und im Stickstoffstrom getrocknet.

Ausbeute: 1.7 g. Dies entspricht einer quantitativen Umsetzung von 1 Mol $P_2(NMe_2)_4$ mit 1 Mol MeJ.

Der Niederschlag wurde mit Acetonitril behandelt, worin sich das gelbe Polymerprodukt kaum löste. Dieses wurde i.V. über Asbest abfiltriert, da es sonst als Trübung durch jedes Filter ging. Aus dem Filtrat wurde das $[MeP(NMe_2)_3]^+J^-$ mittels Äther gefällt. Die Substanz war nach weiterem Umkristallisieren, auch in Mischung mit dem auf einem anderen Wege dargestellten Produkt (Versuch 8) noch bei 360° schön weiss und unzersetzt.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
J	178.1	5.8 ml 0.1n $AgNO_3$	41.33	41.59
N	122.0	11.8 ml 0.1n HCl	13.55	13.77

Ergebnis. Bei der Einwirkung von Methyljodid auf Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ entsteht Methyl-tris(dimethylamino)-phosphoniumjodid $[MeP(NMe_2)_3]^+J^-$ neben höherpolymeren Dimethylamino-phosphanen.

Versuch 84. Einwirkung von PCl_3 auf $P_2(NMe_2)_4$

Nach der erfolgreichen Komproportionierung von Tris(dimethylamino)-phosphan mit Trichloro-phosphan, sollte hier eine formalanaloge Umsetzung versucht werden.

1.2 g (5.04 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ wurden in einem 25-ml-Kölbchen vorgelegt und auf -70° gekühlt. 2.8 g (20.4 mMol) PCl_3 wurden auf die gleiche Temperatur abgekühlt und mit der Vorlage vereinigt. Unter kräftigem Rühren mittels eines Magnetrührers und Kühlung mit Trockeneis liess man die Substanzen einige Zeit miteinander reagieren. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch gelb. Nun liess man auf Raumtemperatur kommen, rührte noch 20 Minuten und filtrierte i.V. von der ausgefallenen orangefarbenen Festsubstanz ab.

Die Ausbeute des orangefarbenen Polymerproduktes betrug ca. 0.3 g, die der Flüssigkeit 3g. Aus letzterer konnte durch fraktionierte Destillation PCl_3 und Me_2NPCl_2 isoliert werden.

Der Ansatz wurde im folgenden Molverhältnis wiederholt:

0.8 g (3.36 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ wurden mit 0.9 g (6.77 mMol) PCl_3 unter den Bedingungen des oben beschriebenen Versuches umgesetzt. Nach der Abfiltration fiel jedoch aus dem Filtrat noch etwas Polymerprodukt aus. Das Filtrat wurde daher kurze Zeit erwärmt und nochmals filtriert.

Ausbeute Polymerprodukt: 204 mg = 80.9% d. Th.,

Ausbeute Me_2NPCl_2: 1.27 g = 86.4% d. Th..

Sdp. 147°, n_D^{20} 1.5049 (Vergleichssubst. Versuch 29: Sdp. 148°, n_D^{20} 1.5051).

Das anfallende Polymerprodukt war in Benzol nicht löslich. Auf Grund der qualitativen Analyse enthielt es neben Chlor noch Amin.

Ergebnis. Bei der Einwirkung von Trichloro-phosphan PCl_3 auf Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ tritt eine katalytische Zersetzung letzterer Verbindung mit gleichzeitiger Komproportionierung ein.

Versuch 85. Einwirkung von $(Me_2N)_2PCl$ auf $P_2(NMe_2)_4$

1.7 g (7.13 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ wurden mit 2 Tropfen $(Me_2N)_2PCl$ in wenig Petroläther versetzt und einige Zeit bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der Petroläther wurde aus dem gekühlten Reaktionsgemisch i.V. abgezogen und der Rückstand im HV fraktioniert destilliert. Das gebildete und sich bildende $P(NMe_2)_3$ wurde in einer Kältefalle (-190°) abgefangen. Als nicht destillierbarer Rückstand blieben Polymerprodukte, die aus den üblichen viskosen, gelb-grünen Ölen und gelb bis gelb-orange-farbenen Festkörpern bestanden.

Ausbeute $P(NMe_2)_3$: 1.0 g = 85.9% d. Th.,

Ausbeute Polymerprodukte $(PNMe_2)_n$: 0.5 g = 93.4% d. Th..

Die Formel $(PNMe_2)_n$ für die Polymerprodukte ist dabei als arithmetisches Mittel zwischen den Verbindungen des Formeltyps $P_n(NMe_2)_{n+2}$ (mit Kettenstruktur) und des Formeltyps $P_x(NMe_2)_y$ (mit quervernetzten Strukturen) aufzufassen.

Ergebnis. Die durch Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ katalysierte Zersetzung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$ geht wie die langsamere thermische Selbstzersetzung (siehe Versuch 76) nach dem Schema

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 \longrightarrow P(NMe_2)_3 + 1/n\ (PNMe_2)_n.$$

Versuch 86. Umsetzung von Chlorwasserstoff mit $P_2(NMe_2)_4$ bei -90°

Auf 0.92 g (3.86 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ wurden in der HV-Apparatur sukzessive 65.14 mMol HCl kondensiert, wobei man nach jedem aufkondensieren auf -90° kommen liess [+]. Nachdem die Komponenten vereinigt waren, liess man das Reaktionsgemisch bei -90° abreagieren. Es wurde dabei schon gelblich. Die fraktionierte Kondensation im HV ergab (Ausgangsbad: -90 bis -40° dann bis RT. Vorlage I: -50°, II: -78.9°, III: -190°).

In III sammelten sich 34.01 mMol HCl (-112°-Tension 119 Torr). Es hatten sich somit 65.14-34.01 = 31.13 mMol HCl umgesetzt, das sind pro Mol $P_2(NMe_2)_4$ 8.06 Mol HCl.

II enthielt 504.8 mg PCl_3 = 3.67 mMol (95.2% d. Th.) (10°-Tension 65 Torr)[219].

In I fanden sich ca. 10-20 mg weisse Kristalle, die bei -40° fest und bei -30° geschmolzen waren und sich bei Raumtemperatur rasch zersetzten. Auf Grund des HCl-Verbrauches bei der Reaktion und den Eigenschaften könnte es sich um P_2Cl_4 handeln. Da jedoch auch nach 2 weiteren Ansätzen keine grössere Menge dieser Substanz isoliert werden konnte, war eine eingehende Untersuchung dieses Festkörpers nicht möglich.

Ausbeute an festem Rückstand: 1.48 g = 94.6% bezogen auf 4 $Me_2NH{\cdot}HCl$+PCl.

Ergebnis. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ ohne Lösungsmittel werden die P-N-Bindungen unter Disproportionierung dieser Substanz gespalten.

+) Kondensierte man auf einmal einen Überschuss an HCl auf $P_2(NMe_2)_4$ und liess das Reaktionsgemisch auf -100° kommen, so war die Reaktion nicht mehr unter Kontrolle zu bringen.

Versuch 87. Umsetzung von ätherischer HCl mit $P_2(NMe_2)_4$ bei -90°

Auf 1.32 g (5.54 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ wurden im HV 15 ml Äther kondensiert und nach dem Auftauen mittels eines Magnetrührers eine homogene Lösung hergestellt. Nach erneutem Einfrieren kondensierte man 12.0 ml einer 4.1 n (49.20 mMol) ätherischen HCl hinzu, liess das Reaktionsgemisch auf -90° kommen und rührte es bei dieser Temperatur einige Minuten. Der ausgefallene Niederschlag war rein weiss. Feste und flüssige Phase wurden mittels einer Tiefkühlfritte bei -90° getrennt. Die Flüssigkeit wurde im HV fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad -65°; Vorlage I: -78.9°, II: -190°), wobei wenige mg an gelben Krusten zurückblieben.

Fraktion II enthielt alles Flüchtige. Sie bestand aus ätherischer HCl. Die titrimetrische Bestimmung ergab 38.08 mMol HCl (Verbrauch: 38.08 ml 0.1n HCl für $^1/_{10}$ der Flüssigkeit).

Es hatten sich somit 49.20 - 38.02 = 11.12 mMol HCl mit 5.54 mMol $P_2(NMe_2)_4$ entsprechend einem Molverhältnis wie 2.01:1.00 umgesetzt.

Der nach der Filtration noch weisse Rückstand färbte sich bei Raumtemperatur gelb-braun. Mit Wasser reagierte er sehr heftig.

Ausbeute Rückstand: 1.62 g = 93.4% bezogen auf $P_2(NMe_2)_4 \cdot 2\,HCl$.

Ergebnis. Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ setzt sich mit ätherischer Salzsäure bei -90° zu dem Addukt $(Me_2N)_4P_2 \cdot 2\,HCl$ um.

Versuch 88. Alkoholyse von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan

Ein 25-ml-Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen und dieser mit einer gekühlten Falle (-78.9°) verbunden. In dem mit Stickstoff ausgespülten Gefäss befanden sich 4.1 g (17.21 mMol) $P_2(NMe_2)_4$ und 3.2 g (69.5 mMol) Äthanol. Da sich bei Raumtemperatur keine sichtbare Reaktion zeigte, erhitzte man das Reaktionsgemisch im Ölbad zum schwach Rückflusskochen, wobei sich in zunehmendem Masse ein dunkelgrün-schwarzer Festkörper abschied. Gleichzeitig entwickelte sich Dimethylamin. Nach 4stündigem Rückflusskochen wurde die flüssige Phase im HV in ein anderes Kölbchen kondensiert (-190°) und anschliessend fraktioniert destilliert, wobei nur $P(OÄt)_3$ erhalten wurde. Bei der Destillation schied sich wieder eine geringe Menge an dunklen Festkörpern ab. Sämtliche Polymerprodukte wurden gesammelt, mit Äther gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute an Dimethylamin: 2.3 g = 51.02 mMol.

Ausbeute an $P(OÄt)_3$: 2.7 g = 16.24 mMol, Sdp. 153-155°/723 Torr (Lit. Sdp. 155-156°/740 Torr).

Ausbeute Polymerprodukte: 0.80 g.

Analyse des polymeren Festkörpers

9.3% N, 19.89% C und 4.81% H[+)]

Ein N:C-Verhältnis von 1:2 benötigt bei 9.3% N, 15.95% C und ein N:H-Verhältnis von 1:6 bei 9.3% N, 4.01% H. Es verbleiben also:

Element	ber. %	mMol/100 mg	Molverhältnis
C	3.94	0.33	2.00
H	0.79	0.79	4.80

Dies entspricht etwa einer C_2H_5- bzw. C_2H_5O-Gruppe. Setzt man den C-Wert zur O-Berechnung für die C_2H_5O-Gruppe ein, so erhält man 0.16 mMol = 2.63% O. Der P-Gehalt berechnet sich dann aus der Differenz der Summenprozente von C, H, N und O zu 100.00%. Man erhält 63.37% P. Nimmt man für den Rückstand eine Zusammensetzung aus P und der Me_2N- sowie der ÄtO-Gruppe an, dann errechnet sich folgende Zusammensetzung:

Bestandteil	mMol/100 mg	Molverhältnis	x 13
Me_2N (aus N-Wert)	0.66	0.32	4.22
ÄtO (aus C-Wert)	0.16	0.08	1.07
P	2.04	1.00	13

Damit ergibt sich eine formale Formel von $P_{13}(NMe_2)_{4.22}(OÄt)_{1.07}$.

Auf Grund der Stoffbilanz wurden 32.60 mMol P (eingesetzt 34.42 mMol) und 56.33 mMol NMe_2 (eingesetzt 68.84 mMol) erfasst.

Ergebnis. Beim Kochen von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ mit Äthanol tritt neben der Substitution der P-N- durch die P-O-Bindungen eine Disproportionierung ein. Es entstehen Dimethylamin und Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$ neben Polymerprodukten.

+) Bezüglich C/H- und N-Analyse siehe Fussnote Seite 122 f..

IX) Die isomeren Diphenyl-bis(dimethylamino)-diphosphane $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ und $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$

Versuch 89. Umsetzung von Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa mit Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$

Die Darstellung des Ph_2PNa erfolgt nach Literaturangaben [199] durch längeres Kochen von Ph_2PCl mit Natrium in abs. Dioxan. Um das Ph_2PNa von mitentstehenden Nebenprodukten zu trennen, war es nötig, dieses in Lösung zu bringen. Dazu liess man das Reaktionsgemisch nach dem Rückflusskochen abkühlen und zog das Dioxan mit der Ölpumpe ab. Der gelbe Rückstand wurde schliesslich an der laufenden Ölpumpe ca. 2 Stdn. auf 40° erhitzt. Auf diesen destillierte man abs. THF und liess den Kolben 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Die so entstandene prächtig rote Lösung von Ph_2PNa in THF wurde mittels einer Fritte von der festen Phase (NaCl u.a.) getrennt. Die Konzentration an Ph_2PNa wurde titrimetrisch ermittelt und ein aliquoter Teil zur Reaktion gebracht.

Ein 250-ml-Zweihalskolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler und Tropftrichter (beide mit durch T-Stücke strömenden Stickstoff überlagert) wurde mit 122 ml einer 0.28 molaren (34.16 mMol) Ph_2PNa/THF-Lösung beschickt. Um bei der Reaktion eine mögliche Spaltung des THF durch $(Me_2N)_2PCl$ zu verhindern, wurde das THF i.V. unter 2 Torr und Erwärmung des festen Rückstandes entfernt. Nach Suspension des festen Ph_2PNa in Benzol/Petroläther (70:30) wurden unter Rühren mit einem Magnetrührer und Kühlen mit Trockeneis durch den Tropftrichter 5.2 g (33.64 mMol) $(Me_2N)_2PCl$ in 40 ml Benzol zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemisch 1 Stde. bei Raumtemperatur und dann ¼ Stde. bei 40° weiter gerührt. Danach filtrierte man vom ausgefallenen NaCl ab. Das Filtrat war halogenfrei. Diesem wurde das Lösungsmittel i.V. entzogen und das zurückbleibende Öl fraktioniert destilliert.

Ausbeute an $Ph_2P_2(NMe_2)_2$: 8.2 g = 80.1% d.Th..

Sdp. 134°/0.3 Torr (Badtemperatur: 150-155°), n_D^{21} 1.6228.

Der mit Benzol gewaschene und i.V. getrocknete Rückstand wog 2.25 g.

Analyse des Rückstandes

Elem.	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	mMol LiCl in 2.25 g
Cl	154.0	22.95 ml 0.1n $AgNO_3$	52.84	33.53

Analyse $Ph_2P_2(NMe_2)_2$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.238	9.77 mg CO_2	62.95	63.15
H	4.238	4.73 mg H_2O	7.21	7.29
N	3.842	0.320 ccm N_2 717 Torr/22°	9.09	9.21

Molekulargewicht $Ph_2P_2(NMe_2)_2$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
286.1	0.224°	297.5	304.3
265.8	0.205°	302.0	304.3

Ergebnis. Diphenyl-phosphan-natrium Ph_2PNa und Bis(dimethylamino)-chlorophosphan $(Me_2N)_2PCl$ reagieren unter NaCl-Abscheidung zum 1,1-Diphenyl-2,2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph_2P-P(NMe_2)_2$.

Versuch 90. Einwirkung von Diboran auf $Ph_2P_2(NMe_2)_2$

Die Durchführung erfolgte analog Versuch 48. Es wurden 0.89 g (29.25 mMol) $Ph_2P_2(NMe_2)_2$ in 15 ml Äther mit überschüssigem Diboran bei -10° zur Reaktion gebracht.

Ausbeute an $Ph_2P_2(NMe_2)_2 \cdot 2\,BH_3$: 0.91 = 93.7% d. Th..

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50-70°) schmolz die Substanz bei 123°.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	3.616	7.63 mg CO_2	57.58	57.88
H	3.616	2.75 mg H_2O	8.51	8.50
P	168.6	113.8 mg $Mg_2P_2O_7$	18.79	18.66

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
113.9	0.078°	340.1	332.0
141.1	0.099°	331.9	332.0

Ergebnis. 1,1-Diphenyl-2,2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph_2P-P(NMe_2)_2$ addiert pro Phosphoratom 1 BH_3-Gruppe zum 1,1-Diphenyl-2,2-bis(dimethylamino)-diphosphan-bis(boran) $Ph_2P_2(NMe_2)_2 \cdot 2\,BH_3$.

Versuch 91. Einwirkung von Brom auf $Ph_2P_2(NMe_2)_2$

1.06 g (34.8 mMol) $Ph_2P_2(NMe_2)_2$ wurden in einem mit Stickstoff ausgespülten 50-ml-Schliffkolben in 25 ml Benzol vorgelegt. Das Kölbchen war mit einem Anschützaufsatz und dieser mit Rückflusskühler und Tropftrichter (beide mit T-Stücken zum Überlagern von Stickstoff) versehen. 0.84 g (105.1 mMol) Brom wurden in 15 ml Benzol gelöst und langsam dem mit Eis gekühlten und magnetisch gerührten Reaktionsgemisch zugetropft. Unter spontaner Entfärbung des Halogens bildete sich ein Niederschlag von $(Me_2N)_2PBr_3$, der abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat liess sich durch fraktionierte Destillation $(Me_2N)_2PBr$ und Ph_2PBr isolieren.

Ausbeute an $(Me_2N)_2PBr_3$: 0.52 g = 83.2% bezogen auf Gl. (195).

Ausbeute an $(Me_2N)_2PBr$: 0.31 g = 89.4% d. Th., Sdp. 32°/1 Torr, $n_D^{22.5}$ 1.5508 (Vergleichssubst. aus Versuch 30: Sdp. 29°/0.9 Torr, n_D^{20} 1.5513).

Analyse

Substanz	Elem.	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
$(Me_2N)_2PBr$	Br	150.7	12.5 ml 0.1n $AgNO_3$	66.29	66.81
$(Me_2N)_2$	Br	141.3	7.0 ml 0.1n $AgNO_3$	39.59	40.15
Ph_2PBr	Br	384.0	15.0 ml 0.1n $AgNO_3$	31.22	30.14

Ergebnis. Brom spaltet die P-P-Bindung von 1.1-Diphenyl-2.2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$. Es entstehen Diphenyl-bromo-phosphan Ph_2PBr und Bis(dimethylamino)-bromo-phosphan $(Me_2N)_2PBr$, wobei die Hälfte des letzteren als Bis(dimethylamino)-phosphortribromid $(Me_2N)_2PBr_3$ abgefangen wird.

Versuch 92. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf $Ph_2P_2(NMe_2)_2$

0.95 g (3.12 mMol) $Ph_2P_2(NMe_2)_2$ wurden unter Stickstoff in einem 50-ml-Kolben in 30 ml Äther gelöst, magnetisch gerührt und auf -70° gekühlt. Dazu liess man langsam 8 ml einer 1.76 molaren (14.08 mMol) ätherischen HCl zutropfen. Nach beendeter Zugabe wurde 20 Min. bei -70° weitergerührt. Der Niederschlag war schön weiss. Sodann wurde der Kolbeninhalt eingefroren, an ein HV-System gebracht und evakuiert. Man liess auf -55° auftauen und destillierte die Flüssigkeit durch die Vorlage I (-78.9°) in die Vorlage II (-190°). In I kondensierte sich nichts. II enthielt ätherische Chlorwasserstofflösung. Diese wurde mit Wasser versetzt und der Halogengehalt nach Volhard titriert; Verbrauch 19.5 ml 0.1n $AgNO_3$.

Es hatten sich somit 14.08-1.95 = 12.13 mMol HCl umgesetzt, das entspricht einem Verhältnis von $Ph_2P_2(NMe_2)_2$: HCl wie 3.12 mMol: 12.13 mMol = 1: 3.89.

Aus dem leicht verfärbten Rückstand liess sich im HV bei Raumtemperatur nichts abdestillieren.

Ausbeute an gelben Rückstand: 1.36 g = 96.8% bezogen auf $Ph_2P_2(NMe_2)_2 \cdot 4\,HCl$.

Der Rückstand konnte durch Behandeln mit Benzol in eine ölige und eine feste Phase getrennt werden. Da beide uneinheitlich waren gelang eine Identifikation nicht.

Eine analoge Umsetzung erfolgte unter den oben beschriebenen Bedingungen mit 2.3 g (7.56 mMol) $Ph_2P_2(NMe_2)_2$ und 18 ml einer 1.76 molaren (31.68 mMol) ätherischen HCl. Jedoch wurde diesmal der Niederschlag mittels einer Tiefkühlfritte bei -50° abfiltriert. Aus dem anfänglich klaren Filtrat fiel nach einiger Zeit ein weiterer Niederschlag aus. Nach Abzug des Äthers im HV bei -50° hinterblieb eine gelb-braune Masse.

Ergebnis. Bei der Umsetzung von Chlorwasserstoff mit 1,1-Diphenyl-2,2-bis-(dimethylamino)-diphosphan $Ph_2P_2(NMe_2)_2$ war eine definierte Reaktion nach

$$Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 4\,HCl \longrightarrow Ph_2P\text{-}PCl_2 + 2\,Me_2NH\cdot HCl$$

nicht zu realisieren.

Versuch 93. Reduktion von $Ph(Me_2N)PCl$ mittels Natrium

Die Apparatur bestand aus einem 250-ml-Zweihalskolben, durch dessen mittlere Öffnung der Zerkleinerer eines Turrax-Gerätes (IKA-ULTRA-Turrax mit Geschwindigkeitsregler) eingeführt und mittels eines durchbohrten Gummistopfen luftdicht abgeschlossen war. Der zweite Hals des Kolbens wurde mit einem Rückflusskühler (Hg-Ventil) versehen. In dem Kolben wurden 8.0 g (42.6 mMol) $Ph(Me_2N)PCl$ und 1.8 g (78.3 mMol) vorzerkleinertes Natrium in 120 ml Benzol 4 Stdn. mittel bis kräftig turraxiert. Der eigentlich ungünstige Überschuss an Natrium war nötig, um die Reduktion möglichst schnell zu Ende zu führen, d.h. die benzolische Lösung halogenfrei zu bekommen, da bei zu langem turraxieren totale Zersetzung eintrat. Bei der Reduktion erwärmte sich das Reaktionsgemisch, blieb jedoch unterhalb des Sdp. des Benzols (80.2°). Nach dem Abkühlen wurde die feste Phase durch Zentrifugation unter Luftausschluss abgetrennt. Der getrocknete bräunlich-blaue, an Luft dunkelblau aussehende Niederschlag wog 5.28 g (theor. Ausbeute an NaCl = 2.49 g). Dem meistens grünlich-blau aussehenden Filtrat wurde das Lösungsmittel i.V. entzogen, wobei die zurückbleibende Masse gegen Schluss etwas erwärmt wurde. Daraufhin

gab man 60 ml Petroläther hinzu, worauf 2.34 g eines hellen, oft leicht grünlich gefärbten Festkörpers ausfielen. Dieser war in Benzol und Dioxan löslich, in Petroläther und Acetonitril unlöslich. Nach dem Umfällen aus Benzol/Petroläther wurde ein schwach braun-gelbliches Pulver erhalten, das an Luft warm und schmierig wurde.

Analyse $Ph_6P_{10}(NMe_2)_2$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. % (nach Auswert.)
C	4.556	9.307 mg CO_2	55.82	55.83
H	4.556	2.091 mg H_2O	5.14	4.92
N	4.838	0.121 ccm N_2 718 Torr/19°	2.76	3.26
P	aus Differenz ber.		36.28	36.00

2.76% (0.20 mMol) N benötigen beim Vorliegen als Me_2N-Gruppe 4.73% C und 1.19% H. Es verbleiben 51.09% C und 3.95% H, was einem mMol/100 mg-Verhältnis von C:H wie 4.25 : 3.92 oder 6 : 5.53 entspricht, das einer Phenyl-Gruppe C_6H_5- nahe kommt. Auf Grund dieser Annahme folgt die Formel $Ph_{0.6}P_{1.0}(NMe_2)_{0.2}$.

Bestandteil	mMol/100 mg	Molverhältnis
Me_2N (aus N-Wert)	0.20	0.17
C_6H_5 (aus C-Wert)	0.71	0.60
P (aus Differenz von 100%)	1.17	1.00

Molekulargewicht $Ph_6P_{10}(NMe_2)_2$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
158.5	0.041°	899.5	860.5
160.2	0.042°	888.3	860.5

Dem Petroläther-Filtrat wurde das Lösungsmittel i.V. entzogen und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Ausbeute an $PhP(NMe_2)_2$: 0.78 g = 3.99 mMol.

Sdp. 80°/3 Torr, n_D^{21} 1.5480 (Vergleichssubstanz aus Versuch 35: Sdp. 80°/3 Torr, n_D^{20} 1.5479).

Ausbeute an $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$: 0.90 = 2.96 mMol (13.8% bezogen auf P).

Sdp. 150°/0.5 Torr, Schmp. 85°.

Analyse $PhP(NMe_2)_2$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	2.633	5.951 mg CO_2	61.68	61.52
H	2.633	2.152 mg H_2O	9.15	8.77

Molekulargewicht $PhP(NMe_2)_2$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
215.0	0.263°	190.4	195.2

Das $[Ph(Me_2N)P]_2$ kondensierte sich in der Destillationsapparatur als weisse, kristalline Substanz und musste durch Erwärmen herausgeschmolzen werden. Die gleichen Kristalle erhielt man auch, wenn man dem Petroläther-Filtrat die leichter flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entzog, dem Rückstand ca. 10 ml Petroläther zusetzte und die Lösung auf -40° kühlte. Hierbei schieden sich Kristalle ab, die abfiltriert, mit eiskaltem Petroläther gewaschen und aus Petroläther (Sdp. 50-70°) umkristallisiert wurden; Schmp. 85°.

Analyse $[Ph(Me_2N)P]_2$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor.
C	3.954	9.122 mg CO_2	63.10	63.15
H	3.954	2.555 mg CO_2	7.23	7.29
N	174.8	11.2 ml 0.1n HCl	8.98	9.21

Molekulargewicht $[Ph(Me_2N)P]_2$

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
82.7	0.062°	310.6	304.3
155.0	0.117°	308.5	304.3

Ergebnis. Phenyl-dimethylamino-chloro-phosphan $Ph(Me_2N)PCl$ reagiert erst bei höheren Temperaturen mit Natrium. Da hierbei neben der P-Cl- auch die P-N-Bindung angegriffen wird, erhält man Polymerprodukte, Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$ und in nur sehr geringen Ausbeuten das gesuchte 1,2-Diphenyl-1,2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$.

Versuch 94. Reduktion von $Ph(Me_2N)PJ$ mittels Quecksilber

Durch Umsetzung von 3.5 g (18.66 mMol) $Ph(Me_2N)PCl$ mit 10.5 ml einer 1.78molaren (18.69 mMol) ätherischen LiJ-Lösung wurde das $Ph(Me_2N)PJ$ analog Versuch 95 dargestellt. Es entstand eine dunkelrote, fast klare Lösung, aus der beim Auftauen LiCl ausfiel.

Ausbeute an LiCl: 0.91 g = 115.0% d. Th..

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	mMol LiCl in 0.91 g
Cl	111.8	22.5 ml 0.1n $AgNO_3$	71.36	18.31

Das gebildete LiCl wurde bei 0° abfiltriert. Im Filtrat waren 5.14-0.12 = 5.02 g (17.99 mMol) $Ph(Me_2N)PJ$ enthalten. Der ätherischen Lösung wurde das Lösungsmittel bei 0° i.V. entzogen, das zurückbleibende rotbraune Öl mit 8 g (39.9 mMol) Hg versetzt und das Reaktionsgemisch kräftig geschüttelt. Unter Erwärmung bildete sich hierbei eine glasige, hochviskose Masse. Zu dieser wurden 30 ml Benzol gefügt. Mittels eines Magnetrührers wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann das Reaktionsgemisch ¼ Stunde auf 40° erwärmt. Dabei hatte sich ein leicht hellgrau aussehender Niederschlag abgeschieden. Dieser und das überschüssige Quecksilber wurden durch Filtration über eine G_4-Fritte von der Flüssigkeit getrennt und mit Benzol gewaschen. Die Trennung des hellen Festproduktes vom überschüssigen Quecksilber erfolgte durch Filtration der Petroläther-Suspension mittels einer G_3 bzw. G_2-Fritte. Hierbei ging das Hg durch die Filterplatte, während die kristalline Substanz zurückblieb. Diese war in allen üblichen organ. Lösungsmitteln unlöslich.

Ausbeute an $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$: 5.6 g = 95.8% d. Th., Schmp. 210-215°.

Dem benzolischen Filtrat wurde das Lösungsmittel i.V. entzogen, die zurückbleibenden schwach gelblichen Kristalle mit wenig kaltem Petroläther gewaschen und i.V. getrocknet.

Ausbeute an $(PhP)_n$: 0.82 g = 84.4% d. Th..

Schmp. 162° unter leichter Zersetzung (Lit. Schmp. $(PhP)_4$: 150°).

Analyse $(PhP)_n$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	138.2	143.3 mg $Mg_2P_2O_7$	28.86	28.66
C	7.635	18.429 mg CO_2	65.87	66.67
H	7.635	3.166 mg H_2O	4.64	4.66

Analyse $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
P	421.2	75.4 mg $Mg_2P_2O_7$	4.98	4.78
C	24.166	16.456 mg CO_2	18.59	18.49
H	24.166	5.705 mg H_2O	2.64	2.64

Ergebnis. Bei der Reduktion von Phenyl-dimethylamino-jodo-phosphan $Ph(Me_2N)PJ$ mit Quecksilber kann keine P-P-Bindung enthaltende Substanz isoliert werden. Es entsteht der Komplex $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$ und polymeres Phenylphosphan $(PhP)_n$ nach:

$$2\ Ph(Me_2N)PJ + Hg \longrightarrow PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2 + 1/n\ (PhP)_n.$$

X) Zur Kenntnis von Äthoxo-phosphanen

Versuch 95. Einwirkung von LiJ auf $(ÄtO)_2PCl$

In einem 100-ml-Zweihalskolben, ausgerüstet mit Rückflusskühler und Tropftrichter (T-Stücke für Stickstoff) wurden 10.2 g (65.15 mMol) $(ÄtO)_2PCl$ in 30 ml Äther vorgelegt und auf -60^o gekühlt. Dazu liess man 46 ml einer 1.42molaren (65.13 mMol) ätherischen LiJ-Lösung zutropfen. Nach der Vereinigung der Komponenten war die Lösung noch völlig klar. Beim Auftauen bildete sich ab -20^o ein Niederschlag von LiCl. Nach 1stündigem magnetischen Rühren bei Raumtemperatur wurde das LiCl abfiltriert, dem Filtrat der Äther i.V. entzogen und das zurückbleibende Öl rektifiziert.

Ausbeute an LiCl: 2.82 g = 102.1% d.Th..

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	mMol LiCl in 2.82 g
Cl	198.8	45.7 ml 0.1n HCl	81.51	64.83

Ausbeute an $(ÄtO)_2PJ$: 14.1 g = 87.2% d.Th..

Sdp. $45^o/0.01$ Torr, Sdp. $61^o/1$ Torr (Zersetzung), D_4^{20} 1.599.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	6.879	4.863 mg CO_2	19.29	19.37
H	6.879	2.483 mg H_2O	4.04	4.06

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
706.0	0.686°	239.7	248.0
517.8	0.492°	245.1	248.0

Ergebnis. Lässt man Lithiumjodid in Äther auf Diäthoxo-chloro-phosphan $(ÄtO)_2PCl$ einwirken, so bildet sich unter LiCl-Abscheidung Diäthoxo-jodo-phosphan $(ÄtO)_2PJ$.

Versuch 96. Reduktion von $(ÄtO)_2PCl$ mittels Natrium

Die Apparatur entsprach der des Versuches 93. Sie wurde mit 7.0 g (44.72 mMol) $(ÄtO)_2PCl$, 1.5-2 g (65.23-86.96 mMol) vorzerkleinertem Natrium und 100 ml Petroläther (Sdp. 50-70°) beschickt. Darauf liess man den Turrax ca. 35 Minuten mit mittlerer bis schwacher Geschwindigkeit laufen und stellte zum Schluss 10 Minuten auf stark. Das Reaktionsgemisch sah schwarz-braun aus. Die Trennung der flüssigen von der festen Phase erfolgte durch Zentrifugation unter Luftausschluss. Die klare Lösung war gelb gefärbt. Der unlösliche schwarz-braune Rückstand, welcher aus Natriumchlorid, Zersetzungsprodukten und überschüssigem Natrium bestand, wurde an der Luft hellblau. Die Ausbeute an unlöslichen Substanzen betrug ca. 4.5 g.

Der Petrolätherlösung wurde das Lösungsmittel i.V. entzogen und die zurückbleibende Flüssigkeit fraktioniert destilliert.

Fraktion I: $P(OÄt)_3$, das in einer Kältefalle (-190°) auskondensierte. Ausbeute 2.6 g = 15.65 mMol, n_D^{20} 1.4132 (Lit. n_D^{20} 1.41309).

Fraktion II: $P_2(OÄt)_4$. Ausbeute: 0.7 g = 2.89 mMol (12.9%, bezogen auf eingesetzten P).

1. Destillation: Sdp. 75-85°/0.1 Torr, n_D^{20} 1.4289,
2. Destillation: Sdp. 65-68°/0.1 Torr, n_D^{20} 1.4290.

Bei der Redestillation wurde ein niedrigerer Siedepunkt gegenüber der Ausgangssubstanz erhalten. Der Brechungsindex war jedoch in beiden Fällen der gleiche.

Analyse

Element	mg Einw.	Bestimmung	gef. %	theor. %
C	4.381	6.297 mg CO_2	39.11	39.69
H	4.381	3.159 mg H_2O	8.06	8.32
P	314.6	282.5 mg $Mg_2P_2O_7$	25.00	25.59
P	368.1	239.1 mg $Mg_2P_2O_7$	24.82	25.58

Molekulargewicht

mg Einw.	ΔT	Mol.-Gew. gef.	theor.
115.4	0.116°	231.7	242.2
180.9	0.179°	234.4	242.2

Die ursprüngliche und die redestillierte Substanz zeigten dasselbe Molekulargewicht.

Ergebnis. Bei der Reduktion von Diäthoxo-chloro-phosphan $(ÄtO)_2PCl$ mit Natrium, entsteht neben Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$ und Polymerprodukten in sehr geringer Ausbeute eine Substanz der Zusammensetzung $P_2(OÄt)_4$.

D) Zusammenfassung

Die Untersuchungen von Dimethylamino-phosphanen gingen von dem Gedanken aus, dass dreibindiger Phosphor und Stickstoff über je ein freies Elektronenpaar verfügen, ersterer gegenüber letzterem jedoch ein d-Niveau besitzt. Dieser Unterschied ist für viele Reaktionen bedeutungsvoll. Erwähnt seien die Pyrolysereaktionen von quartären Ammonium-hydroxiden und die von quartären Phosphonium-hydroxiden. Während erstere tert. Amine und Olefine geben:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{N}R_3 + OH^- \longrightarrow NR_3 + CH_2{=}CH_2 + H_2O,$$

entstehen aus letzteren Phosphanoxide und Paraffine:

$$R_4P^+ + OH^- \longrightarrow R_3PO + RH.$$

Die Erklärung ist darin zu suchen, dass beim quartären Phosphoniumhydroxid das Hydroxid-Anion die d-Lücke des Phosphonium-Kations angreifen kann. Die Erzeugung eines d-Niveaus im Stickstoff ist jedoch mit einer unwahrscheinlich hohen Aktivierungsenergie verbunden [220]. Bevor diese erreicht werden kann, laufen energiegünstigere Reaktionen ab. S_{N_2}-Reaktionen über Ammoniumzustände sollten daher nicht möglich sein. Diese Erkenntnis ist für die Betrachtung der durchgeführten Reaktionen von nicht geringer Bedeutung; z.B. bei den Folgereaktionen von Phosphan-Addukten.

Zur Frage der Addition selber ist zu berücksichtigen, dass beim Phosphoratom die tetraedrische sp^3-Konfiguration des vierbindigen Phosphors die absolut energiegünstigste Hybridisierung vor den p^3-, sp^3d- und sp^3d^2-Zuständen des drei- (PH_3), fünf- (PF_5) und sechsbindigen ($(PF_6)^-$) [221] Phosphors darstellt. Bei Anwesenheit von Dimethylamino-Liganden können diese die positive Ladung des vierbindigen Phosphoniumions übernehmen und in den wegen seines Elektronenoktetts energiegünstigen Ammoniumzustand übergehen. Additionsreaktionen sind somit primär am freien Elektronenpaar des dreibindigen Phosphors zu erwarten.

I. Reaktionen am Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$

Der Phosphor im Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ hat ein ausgeprägtes Bestreben, durch Additionsreaktionen in den vierbindigen Zustand überzugehen. Er reagiert mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod (X_2) nach:

$$P(NMe_2)_3 + X_2 \longrightarrow (Me_2N)_3PX_2.$$

Die Verbindungen sind kristalline Substanzen, die auf Grund ihrer in Nitrobenzol bestimmten Äquivalentleitfähigkeit die Phosphoniumstruktur

$$[(Me_2N)_3PX]^+X^-$$

besitzen.

Die Jod-Verbindung $[(Me_2N)_3PJ]^+J^-$ lässt sich mit Butanol bei 118° gemäss

$$[(Me_2N)_3PJ]^+J^- + 2\ BuOH \longrightarrow (Me_2N)_2\overset{O}{P}OBu + Me_2NH \cdot HJ + BuJ$$

solvolysieren, wobei nur eine Dimethylamino-Gruppe abgespalten wird.

Jodcyan JCN reagiert analog den Halogenen und bildet das Phosphoniumsalz $[(Me_2N)_3PJ]^+CN^-$. Gleichartig verhält sich Methyljodid. Es entsteht nach

$$P(NMe_2)_3 + MeJ \longrightarrow [MeP(NMe_2)_3]^+J^-$$

das Methyl-tris(dimethylamino)-phosphoniumjodid, dessen Salzcharakter durch Bestimmung seiner Äquivalentleitfähigkeit in Nitrobenzol gesichert wird.

Schwefel addiert sich entsprechend der Gleichung

$$P(NMe_2)_3 + S \longrightarrow (Me_2N)_3PS$$

exotherm an das Phosphoratom des Tris(dimethylamino)-phosphans, während Sauerstoff erst bei 100° gemäss

$$P(NMe_2)_3 + O \longrightarrow (Me_2N)_3PO,$$

in schlechten Ausbeuten zur Reaktion kommt.

Auch gegenüber Phenylazid PhN_3 zeigt sich das Bestreben des P(III)-Atoms im $P(NMe_2)_3$, in den vierbindigen Zustand überzugehen. Unter Stickstoffentwicklung bildet sich Tris(dimethylamino)-phosphan-phenylimid:

$$P(NMe_2)_3 + N_3Ph \longrightarrow (Me_2N)_3PNPh + N_2.$$

Während Triorganyl-phosphane R_3P mit Schwefelkohlenstoff rote Addukte der Zusammensetzung $R_3P \cdot CS_2$ ergeben, reagiert 1 Mol Tris(dimethylamino)-phosphan mit 2 Mol Schwefelkohlenstoff in Äther zum Dimethylamino-bis(dimethyldithiocarbamino)-phosphan:

dessen Struktur durch die Umsetzung

bewiesen wird.

Das $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$ reagiert mit reinem Schwefelkohlenstoff nach

$$Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2 + CS_2 \longrightarrow P(SC(S)NMe_2)_3$$

zum Tris(dimethyl-dithiocarbamino)-phosphan.

Alkohol spaltet sowohl die P-N- als auch die P-S-Bindung im $Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2$. Beim Erwärmen der Substanz in abs. Äthanol spielt sich folgende Reaktion ab:

$$2\ Me_2NP(SC(S)NMe_2)_2 + 6\ \text{ÄtOH} \longrightarrow 3\ Me_2N(S)CSH \cdot HNMe_2 + 2\ P(O\text{Ät})_3 + CS_2.$$

Die Dimethylamino-Liganden im Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ können durch Einwirkung geeigneter elektrophiler und nucleophiler Agenzien leicht substituiert werden.

Die Umsetzung von Eisessig mit Tris(dimethylamino)-phosphan lässt sich durch die Gleichung

$$3\ MeCO_2H + P(NMe_2)_3 \longrightarrow 3\ MeC(O)NMe_2 + H_3PO_3$$

wiedergeben.

Überschüssiges Äthanol verdrängt bei 78° quantitativ die Me_2N-Gruppe im $P(NMe_2)_3$. Es entsteht Dimethylamin und Triäthoxo-phosphan $P(O\text{Ät})_3$.

Wie Äthanol reagiert im Prinzip Anilin bei 100°. Unter Dimethylamin-Entwicklung müsste ein Trianilino-phosphan $P(NHPh)_3$ entstehen, dessen Existenz jedoch recht fraglich ist. Bei der Umsetzung von Tris(dimethylamino)-phosphan mit Anilin wurde Dimethylamin und dimeres Phenylimino-phosphanphenylimid erhalten:

Wurden mehr als 2 Mol Anilin pro Mol Tris(dimethylamino)-phosphan eingesetzt, so kam der Überschuss nicht zur Reaktion.

Die nucleophile Tendenz des freien Elektronenpaares am Phosphoratom im Tris(dimethylamino)-phosphan macht sich auch gegenüber Metallsalzen bemerkbar. Nach den Gleichungen

$$2\ P(NMe_2)_3 + 2\ MeJ_2 \longrightarrow \left[(Me_2N)_3P \cdot MeJ_2\right]_2 \qquad (Me = Cd^{++} \text{ und } Hg^{++})$$

$$2\ P(NMe_2)_3 + MeJ_2 \longrightarrow \left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot MeJ_2,$$

werden die Komplexverbindungen $\left[(Me_2N)_3P \cdot CdJ_2\right]_2$, $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot CdJ_2$, $\left[(Me_2N)_3P \cdot HgJ_2\right]_2$ und $\left[(Me_2N)_3P\right]_2 \cdot HgJ_2$ erhalten. Es sind kristalline Substanzen mit relativ hohen Zersetzungspunkten.

II. Reaktionen an Dimethylamino-halogeno-phosphanen $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$

Die Dimethylamino-Liganden im Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ können durch Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff (HX) sukzessiv abgespalten werden:

$$P(NMe_2)_3 + 2\ HBr \longrightarrow (Me_2N)_2PBr + Me_2NH \cdot HBr$$

$$P(NMe_2)_3 + 6\ HCl \longrightarrow PCl_3 + 3\ Me_2NH \cdot HCl.$$

Auf diesem Wege und durch partielle Dimethylaminolyse von Trichloro-phosphan PCl_3 und Tribromo-phosphan PBr_3 lassen sich die Dimethylamino-halogeno-phosphane $(Me_2N)_2PX$ und Me_2NPX_2 herstellen:

$$PX_3 + 4\ Me_2NH \longrightarrow (Me_2N)_2PX + 2\ Me_2NH \cdot HX$$

$$PX_3 + 2\ Me_2NH \longrightarrow Me_2NPX_2 + Me_2NH \cdot HX \qquad (X = Cl \text{ und } Br).$$

Als weitere Synthesemöglichkeit ist eine Komproportionierung möglich:

$$2\ P(NMe_2)_3 + PCl_3 \longrightarrow 3\ (Me_2N)_2PCl.$$

Die Dimethylamino-halogeno-phosphane $(Me_2N)_{3-n}PX_n$ (X = Cl und Br, n = 1 und 2) sind wie die Grenzglieder $P(NMe_2)_3$ (n = 0) und PX_3 (n = 3) farblose Flüssigkeiten.

Ebenso wie die Phosphorhalogenide PCl_3 und PBr_3 lassen sich die Phenyl-halogeno-phosphane $PhPCl_2$ und Ph_2PCl aminolysieren:

$$PhPCl_2 + 2\ Me_2NH \longrightarrow Ph(Me_2N)PCl + Me_2NH \cdot HCl$$

$$Ph(Me_2N)PCl + 2\ Me_2NH \longrightarrow PhP(NMe_2)_2 + Me_2NH \cdot HCl$$

$$Ph_2PCl + 2\ Me_2NH \longrightarrow Ph_2PNMe_2 + Me_2NH \cdot HCl.$$

Es entstehen so die Verbindungen Phenyl-dimethylamino-chloro-phosphan $Ph(Me_2N)PCl$, Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$ und Diphenyl-dimethylamino-phosphan Ph_2PNMe_2.

Die Basizität der Dimethylamino-chloro-phosphane $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ nimmt in der Reihe

$$P(NMe_2)_3 > (Me_2N)_2PCl > Me_2NPCl_2$$

von links nach rechts ab. Me_2NPCl_2 bildet im Gegensatz zu $(Me_2N)_2PCl$ mit Methyljodid kein Phosphoniumsalz $Me_2NPCl_2 \cdot MeJ$ mehr. Halogene werden jedoch sowohl von Bis(dimethylamino)-halogeno-phosphanen $(Me_2N)_2PX$ und Dimethylamino-dihalogeno-phosphanen Me_2NPX_2 angelagert:

$$(Me_2N)_{3-n}PX_n + X_2 \longrightarrow (Me_2N)_{3-n}PX_{n+2}.$$

Es werden die Additionsverbindungen $(Me_2N)_2PBr_3$ und Me_2NPBr_4 genauer beschrieben.

Eine Addition von Triäthylamin $Ät_3N$ an die Dimethylamino- chloro-phosphane $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ (n = 1, 2 und 3) konnte bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden.

Durch geeignete Agenzien gelingt es, die Cl-Atome im Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ und Dimethylamino- dichloro-phosphan Me_2NPCl_2 zu substituieren.

Bei der Einwirkung von n-Butyllithium entsteht nach:

$$(Me_2N)_2PCl + LiBu \longrightarrow BuP(NMe_2)_2 + LiCl$$

$$Me_2NPCl_2 + 2\ LiBu \longrightarrow Bu_2P(NMe_2)_2 + 2\ LiCl$$

Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan $BuP(NMe_2)_2$ und Dibutyl-dimethylamino-phosphan Bu_2PNMe_2.

Silbercyanid reagiert entsprechend den Gleichungen:

$$(Me_2N)_2PCl + AgCN \longrightarrow (Me_2N)_2PCN + AgCl$$

$$Me_2NPCl_2 + 2\ AgCN \longrightarrow Me_2NP(CN)_2 + 2\ AgCl$$

zum Bis(dimethylamino)-cyano-phosphan $(Me_2N)_2PCN$ und Dimethylamino-dicyano-phosphan $Me_2NP(CN)_2$. Beide Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten.

III. Umsetzungen von Phosphanderivaten mit Borverbindungen

Eine ausgeprägte Lewis-Säure-Basen-Reaktion war zwischen Dimethylamino-phosphanen und Borverbindungen zu erwarten. Durch systematische Variation der Liganden am P(III)- und Bor-Atom konnten Gesetzmässigkeiten betreffend der Stabilität der P-B-Bindung in Abhängigkeit von Liganden gefunden werden.

Verfügt das P(III)-Atom über 3 Dimethylamino-Gruppen, so entsteht bei der Einwirkung von Diboran das recht stabile Tris(dimethylamino)-phosphan-boran:

$$2\ P(NMe_2)_3 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ (Me_2N)_3P \cdot BH_3.$$

Ersetzt man im $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ die Dimethylamino-Liganden durch Wasserstoff-Atome, so kommt man zu den Verbindungen $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ und $Me_2NPH_2 \cdot BH_3$. Während des Bis(dimethylamino)-phosphan-boran nach

$$(Me_2N)_2PCl + LiBH_4 \longrightarrow (Me_2N)_2PH \cdot BH_3 + LiCl,$$

als eine bei Raumtemperatur instabile Substanz gefasst werden kann, tritt bei der Umsetzung von Dimethylamino-dichloro-phosphan mit Lithiumboranat schon bei -5° Zersetzung ein:

$$Me_2NPCl_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow Me_2NH \cdot BH_3 + H_2 + HPBH + 2\ LiCl.$$

Den gleichen Abfall der thermischen Stabilität zeigen die Verbindungen

$$(Me_2N)_3P \cdot BH_3 > (Me_2N)_2PCl \cdot BH_3 > Me_2NPCl_2 \cdot BH_3.$$

Das Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan-boran $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ ist eine gemäss

$$2\ (Me_2N)_2PCl + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ (Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$$

herstellbare, jedoch bei Raumtemperatur instabile Verbindung. Das Dimethylamino-dichloro-phosphan-boran $Me_2NPCl_2 \cdot BH_3$ aus Me_2NPCl_2 und $(BH_3)_2$ zu synthetisieren, gelang nicht, da die mögliche Verbindung schon bei 0° explosionsartig zerfällt.

Entsprechend dem Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ bilden das Butyl-bis(dimethylamino)-phosphan $BuP(NMe_2)_2$, das Dibutyl-dimethylamino-phosphan Bu_2PNMe_2 und das Tributyl-phosphan Bu_3P mit ihren relativ inaktiven P-C-Bindungen bei der Umsetzung mit Diboran die stabilen Addukte $BuP(NMe_2)_2 \cdot BH_3$, $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ und $Bu_3P \cdot BH_3$.

Lässt man das Tris(dimethylamino)-phosphan mit verschiedenartigen Borverbindungen reagieren, so kommt man bei der Einwirkung von Trimethylbor BMe_3

$$P(NMe_2)_3 + BMe_3 \longrightarrow (Me_2N)_3P \cdot BMe_3$$

zu dem nur bei tieferen Temperaturen stabilen Addukt $(Me_2N)_3P \cdot BMe_3$.

Trifluoro-boran BF_3 und Trichloro-boran BCl_3 spalten die P-N-Bindung im Tris(dimethylamino)-phosphan entsprechend den Gleichungen: +)

$$P(NMe_2)_3 + 2\ BF_3 \longrightarrow Me_2NPF_2 + 2\ Me_2NBF_2$$

$$P(NMe_2)_3 + 3\ BCl_3 \longrightarrow PCl_3 + 3\ Me_2NBCl_2.$$

Ersetzt man die Dimethylamino-Liganden im Tris(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ durch Äthoxo-Gruppen, so kommt man zum Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$. Bei dessen Umsetzung mit Dipropyl-chloro-boran Pr_2BCl konnte keine glatte Ligandenaustauschreaktion beobachtet werden. Neben Äthylchlorid entstanden Dipropyl-äthoxo-boran $Pr_2BOÄt$ sowie Zersetzungsprodukte.

Einige Dimethylamino-phosphan-borane wurden thermisch zersetzt. Die Pyrolyse des $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ bei 250° lässt sich durch die Gleichung

$$2\ (Me_2N)_3P \cdot BH_3 \longrightarrow 2\ (Me_2N)_2BH + 2\ Me_2NH + 2\ P + H_2$$

ausdrücken.

Das $(Me_2N)_2PH \cdot BH_3$ zerfällt bei 65° nach:

$$4\ (Me_2N)_2PH \cdot BH_3 \longrightarrow 3\ Me_2NH \cdot BH_3 + (Me_2N)_2BH + H_2 + P_4(NMe_2)_2 + Me_2NH.$$

Der thermische Zerfall von Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl \cdot BH_3$ bei 50-70° liefert ausser Dimethylamin-hydrochlorid und nicht identifizierten Polymerprodukten wenig Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)BH$ und Tris(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$.

Bei 350° zersetzt sich das Dibutyl-dimethylamino-phosphan-boran $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ zu Wasserstoff, Bis(dimethylamino)-boran $(Me_2N)_2BH$, Butan (BuH) und nicht identifizierten Polymerprodukten. Es zeigt sich, dass das Dibutyl-dimethylamino-phosphan-boran $Bu_2PNMe_2 \cdot BH_3$ thermisch stabiler als das Tris(dimethylamino)-phosphan-boran $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ ist.

+) Ein Reaktionsmechanismus für sämtliche durch Lewis-Säuren bewirkte Spaltungen der P-N-Bindung in Dimethylamino-phosphanen wird diskutiert.

IV. Zur Kenntnis von Amino-arsanen

Die bei der Betrachtung der Me_2N-P(III)-Bindung gemachten Erfahrungen wurden teilweise auf die Me_2N-As(III)-Bindung übertragen. So liessen sich die Dimethylamino-chloro-arsane $(Me_2N)_{3-n}AsCl_n$ (n = 1 und 2), sowie das Grenzglied Tris(dimethylamino)-arsan $As(NMe_2)_3$ (n = 0), durch Dimethylaminolyse von Trichloro-arsan $AsCl_3$ herstellen:

$$AsCl_3 + 6\ Me_2NH \longrightarrow As(NMe_2)_3 + 3\ Me_2NH \cdot HCl$$

$$AsCl_3 + 4\ Me_2NH \longrightarrow (Me_2N)_2AsCl + 2\ Me_2NH \cdot HCl$$

$$AsCl_3 + 2\ Me_2NH \longrightarrow Me_2NAsCl_2 + Me_2NH \cdot HCl.$$

Bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Tris(dimethylamino)-arsan in Äther bildet sich Tris(dimethyl-dithiocarbamino)-arsan:

$$As(NMe_2)_3 + 3\ CS_2 \longrightarrow As(SC(S)NMe_2)_3.$$

Erwärmt man dieses mit Anilin, so bleibt die As-S-Bindung im Gegensatz zur Phosphorverbindung $P(SC(S)NMe_2)_3$, entsprechend der Umsetzungsgleichung

$$2\ As(SC(S)NMe_2)_3 + 6\ PhNH_2 \longrightarrow 6\ PhHNC(S)NMe_2 + As_2S_3 + 3\ H_2S$$

erhalten.

Ein interessantes Verhalten zeigt Trichloro-arsan $AsCl_3$ gegenüber Monomethylamin. Die beiden Komponenten reagieren entsprechend

$$4\ AsCl_3 + 18\ Me\ NH_2 \longrightarrow As_4(NMe)_6 + 12\ MeNH_2 \cdot HCl$$

zum Tetrakis(arsan)-hexakis(methylimid) $As_4(NMe)_6$, für das eine urotropinähnliche Struktur vorgeschlagen wird. Lässt man auf dieses einen Überschuss an Methyljodid bei Raumtemperatur einwirken, so wird eine Monomethylamin-Gruppe unter Bildung zweier As-J-Bindungen herausgespalten:

$$As_4(NMe)_6 + 3\ MeJ \longrightarrow As_4(NMe)_5J_2 + Me_4NJ.$$

Es entsteht das Tetrakis(arsen)-pentakis(methylimid)-dijodid $As_4(NMe)_6J_2$.

Zum Unterschied von Triäthoxo-phosphan $P(OÄt)_3$ tritt bei der Umsetzung von Triäthoxo-arsan $As(OÄt)_3$ bzw. Trimethoxo-arsan $As(OMe)_3$ mit Dipropylbromo-boran Pr_2BBr eine glatte Ligandenaustauschreaktion ein:

$$As(OR)_3 + 3\ Pr_2BBr \longrightarrow AsBr_3 + 3\ Pr_2BOR \quad (R = Me \text{ und } Ät).$$

Ganz allgemein lässt sich sagen, dass Ligandenaustauschreaktionen am As(III)-Atom leichter als am P(III)-Atom verlaufen.

V. Über Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$

Eine in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindungsklasse wird durch die Dimethylamino-polyphosphane $P_n(NMe_2)_{n+2}$ repräsentiert. Bis jetzt sind nur Diphosphane mit Wasserstoff-, Chlor-, Jod- und Organylresten bekannt.

Bei der Reduktion von Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(Me_2N)_2PCl$ mit fein verteiltem Natrium entsteht in ca. 25proz. Ausbeute das Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$:

$$2\ (Me_2N)_2PCl + 2\ Na \longrightarrow (Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 2\ NaCl.$$

Durch thermisch und sauer katalysierte Disproportionierung entstehen Tris-(dimethylamino)-phosphan $P(NMe_2)_3$ und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan $P_3(NMe_2)_5$ neben höheren Dimethylamino-polyphosphanen $P_x(NMe_2)_y$ ($x > y$), aus denen ein benzol-lösliches $P_{18}(NMe_2)_{12}$ abgetrennt werden konnte +):

$$2\ (Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 \longrightarrow (Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)\text{-}P(NMe_2)_2 + 1/n\ (PNMe_2)_n$$

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 \longrightarrow P(NMe_2)_3 + 1/n\ (PNMe_2)_n.$$

Aus der Tatsache, dass die Disproportionierung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$ durch Dimethylamino-chloro-phosphane $(Me_2N)_{3-n}PCl_n$ ($n = 1, 2$ und 3) beschleunigt wird, erklärt sich die nur 25proz. Ausbeute an $P_2(NMe_2)_4$ bei der Reduktion von Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan $(MeN)_2PCl$.

Die Struktur des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans $P_2(NMe_2)_4$ und Pentakis-(dimethylamino)-triphosphans $P_3(NMe_2)_3$ wird durch Abbau mit Brom gesichert:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + Br_2 \longrightarrow (Me_2N)_2PBr + BrP(NMe_2)_2$$

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)\text{-}P(NMe_2)_2 + 2\ Br_2 \longrightarrow (Me_2N)_2PBr + BrP(NMe_2)Br + BrP(NMe_2)_2.$$

Da das $(Me_2N)_2PBr$ rasch Brom zum $(Me_2N)_2PBr_3$ anlagert, muss die quantitative Spaltung der P-P-Bindung mit einem Überschuss an Brom durchgeführt werden.

+) Ein Mechanismus für die Disproportionierungsreaktionen wird diskutiert.

Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan $P_2(NMe_2)_4$ lagert leicht Sauerstoff, Schwefel und Diboran zum Diphosphor(IV)-säure-tetrakis(dimethylamid) $(Me_2N)_4P_2 \cdot 2\,O$, Dithio-diphosphor(IV)-säure-tetrakis(dimethylamid) $(Me_2N)_4P_2 \cdot 2\,S$ und Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan-bis(boran) $(Me_2N)_4P_2 \cdot 2\,BH_3$ an:

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 2\,Y \longrightarrow (Me_2N)_2\overset{\uparrow Y}{P}\text{-}\overset{\uparrow Y}{P}(NMe_2)_2 \qquad (Y = O,\ S \text{ und } BH_3).$$

Pro Phosphoratom wird also 1 Mol O, S bzw. BH_3 gebunden. Im Gegensatz dazu lagert 1 Mol $P_2(NMe_2)_4$ nur 1 Mol Schwefelkohlenstoff zu einem rotbraunen Öl an.

Die elektrophilen Agenzien MeJ, HCl und PCl_3 (L_S-X) bewirken eine asymmetrische Spaltung des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans im Sinne von

$$(Me_2N)_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + L_S\text{-}X \longrightarrow 1/n\,(PNMe_2)_n + (Me_2N)_3P \cdot L_S\text{-}X.$$

Bezeichnet L_S-X HCl oder PCl_3, so ist der aktive Komplex $(Me_2N)_3P \cdot L_S$-X zu Folgereaktionen fähig +).

Äthanol zeigt bei Raumtemperatur keine merkliche Einwirkung auf $P_2(NMe_2)_4$. Kocht man ein Gemisch der beiden Komponenten unter Rückfluss, so tritt Alkoholyse und Disproportionierung des $P_2(NMe_2)_4$ ein. Es bilden sich Triäthoxophosphan $P(OÄt)_3$, Dimethylamin und Polymerprodukte.

VI. Die isomeren Diphenyl-bis(dimethylamino)-diphosphane $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ und $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$

Um zu studieren, wie sich nach der Substitution von Me_2N-Liganden im Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan durch Phenylgruppen die Reaktivität der P-P-Bindung ändert, wurden die Verbindungen $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ und $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$ hergestellt.

Die Synthese des 1.1-Diphenyl-2.2-bis(dimethylamino)-diphosphans $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ gelingt in 80proz. Ausbeute durch Umsetzung von Diphenylphosphan-natrium Ph_2PNa mit Bis(dimethylamino)-chloro-phosphan-$(Me_2N)_2PCl$ nach:

$$Ph_2PNa + ClP(NMe_2)_2 \longrightarrow Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + NaCl.$$

Der Nachweis der Struktur erfolgt wiederum durch Abbau mit Brom:

$$Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + Br_2 \longrightarrow Ph_2PBr + BrP(NMe_2)_2.$$

+) Ein genauer Reaktionsablauf wird diskutiert.

Auch hier wird ein Teil des $(Me_2N)_2PBr$ mit überschüssigem Brom als $(Me_2N)_2PBr_3$ abgefangen.

Während sich $Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2$ mit Diboran gemäss

$$2\ Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Ph_2P(H_3B)\text{—}P(BH_3)(NMe_2)_2$$

glatt zum 1.1-Diphenyl-2.2-bis(dimethylamino)-diphosphan-bis(boran) $Ph_2P_2(NMe_2)_2 \cdot 2\ BH_3$ umsetzt, gelang eine Spaltungsreaktion nach

$$Ph_2P\text{-}P(NMe_2)_2 + 4\ HCl \longrightarrow Ph_2P\text{-}PCl_2 + 2\ Me_2NH \cdot HCl$$

nicht. Es entstanden nur undefinierte Zersetzungsprodukte.

Das 1.2-Diphenyl-1,2-bis(dimethylamino)-diphosphan $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$ wurde durch Reduktion von Phenyl-dimethylamino-chloro-phosphan mit Natrium entsprechend der Gleichung

$$2\ Ph(Me_2N)PCl + 2\ Na \longrightarrow Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph + 2\ NaCl$$

gewonnen. Da die Reduktion erst bei höheren Temperaturen vor sich geht, wo neben der P-Cl- auch die P-N-Bindung durch Natrium angegriffen wird, entsteht das $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$ in nur 14proz. Ausbeute. Als Nebenprodukt wurden Phenyl-bis(dimethylamino)-phosphan $PhP(NMe_2)_2$ und ein Benzol-lösliches Polymerprodukt der Zusammensetzung $Ph_6P_{10}(NMe_2)_2$ erhalten.

Bei dem Versuch, das $Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph$ durch Reduktion von Phenyl-dimethylamino-jodo-phosphan $Ph(Me_2N)PJ$ mit Quecksilber zu synthetisieren:

$$2\ Ph(Me_2N)PJ + Hg \longrightarrow Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph + HgJ_2,$$

wurde der Komplex $PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2$ und Phenyl-phosphan $(PhP)_n$ erhalten. Das Quecksilber(II)-jodid bewirkt also auch hier als elektrophiles Agens eine asymmetrische Spaltung der P-P-Bindung:

$$Ph(Me_2N)P\text{-}P(NMe_2)Ph + HgJ_2 \longrightarrow PhP(NMe_2)_2 \cdot HgJ_2 + 1/n\ (PhP)_n.$$

VII. Das Tetraäthoxo-diphosphan $P_2(OÄt)_4$

Nach systematischem Variieren der Versuchsbedingungen konnte durch Reduktion von Diäthoxo-chloro-phosphan $(ÄtO)_2PCl$ mit Natrium nach

$$2\ (ÄtO)_2PCl + 2\ Na \longrightarrow (ÄtO)_2P\text{-}P(OÄt)_2 + 2\ NaCl$$

in 13proz. Ausbeute eine Substanz der Zusammensetzung $P_2(OÄt)_4$ isoliert werden. Wegen der Isomerisierungsfähigkeit der Alkoxo-Gruppe am dreibindigen Phosphor bedarf es hier besonders eindeutiger Strukturbeweise. Ein solcher gelang bis jetzt noch nicht.

E) Literaturübersicht

1) R. B. Fox und L. B. Lockhard: The Chemistry of Organophosphorus Compounds (Washington) 1948.
2) G. M. Kosolapoff: Organophosphorus Compounds (New York) 1950.
3) J. R. v. Wazer: Phosphorus and its Compounds, Vol. I (New York) 1958.
4) L. Gattermann und W. Hausknecht: Chem. Ber. 23 (1890), 1174.
5) M. Baudler und L. Schmidt: Angew. Chem. 68 (1956), 378.
   M. Baudler und L. Schmidt: Z. anorg. allg. Chem. 289 (1957), 219.
6) R. Schenk: Chem. Ber. 36 (1903), 991, 4302.
7) A. Stock, W. Böttcher und W. Langer: Chem. Ber. 42 (1909), 2839.
8) A. Besson und L. Fournier: Compt. rend. 150 (1910), 102.
9) B. Corenwinder: Literatur siehe Gmelin Kraut, Handbuch der anorg. Chem. 1, 3 (1911), 374.
10) E. Wiberg und G. Müller-Schiedmayer: Chem. Ber. 92 (1959), 2372.
11) C. Dörken: Chem. Ber. 21 (1888), 1509.
12) W. Kuchen und H. Buchwald: Chem. Ber. 91 (1958), 2871.
    K. Issleib und W. Seidel: Chem. Ber. 92 (1959), 2681.
    A. B. Burg: J. Inorg. and Nucl. Chem. 11 (1959), 253.
    H. Nöth: Z. Naturforschung 15b (1960), 327.
13) A. Finch: Can. J. of Chem. 37 (1959), 1793.
    V. Gutmann: Monatsh. Chem. 86 (1954), 98.
14) Y. C. Leung und J. Waser: J. phys. Chem. 60 (1956), 539.
15) F. Kennedy und D. S. Payne: J. Amer. chem. Soc. 81 (1959), 1228.
16) G. Wittig und N. Rieber: Ann. 562 (1949) 187.
17) L. Anschütz et al.: Ann. 454 (1927), 71.
18) H. McCombi, B. C. Saunders und G. J. Stady: J. chem. Soc. 1945, 921.
19) A. W. Gerrard: J. chem. Soc. 1940, 1464.
20) H. C. Cook, H. McCombi und B. C. Saunders: J. chem. Soc. 1945, 873.
21) E. Noack: Ann. 218 (1883), 85.
22) A. Cahours und A. W. Hofmann: Ann. 104 (1869), 1.
23) J. N. Collie und F. Reynolds: J. chem. Soc. 107 (1915), 367.
24) A. Michaelis und L. Gleichmann: Chem. Ber. 15 (1882), 803.
25) K. A. Jensen: Z. anorg. all. Chem. 250 (1943), 263.
26) J. K. Jackson, W. C. Davis und W. J. Jones: J. chem. Soc. 132 (1930), 2298.
27) K. Issleib und A. Brack: Z. anorg. all. Chem. 277 (1954), 258.
28) K. Issleib und W. Seidel: Z. anorg. all. Chem. 288 (1956), 201.
29) L. Anschütz, H. Kraft und K. Schmidt: Ann. 542 (1939), 14.

30) J. N. Collie und F. Reynolds: J. chem. Soc. 117 (1915), 367.
W. Steinkopf und H. Buchheim: Chem. Ber. 54 (1921), 1024.
D. O. Masson und J. B. Kirkland: J. chem. Soc. 55 (1889), 126.
31) L. Anschütz et al.: Ann. 525 (1936), 297.
32) A. Michaelis und R. Kaene: Chem. Ber. 31 (1898), 1048.
33) E. Wiberg und G. Mikulaschek: Dissert. G. Mikulaschek, Uni. München 1960.
34) C. Dörken: Chem. Ber. 21 (1888), 1505.
A. Michaelis und W. LaCoste: Chem. Ber. 18 (1885), 2109.
35) A. Michaelis: Ann. 326 (1903), 129.
36) G. M. Kosolapoff [2] S. 208.
37) A. Michaelis und K. Luxemburg: Chem. Ber. 28 (1895), 2205.
38) A. B. Burg und P. J. Slota: J. Amer. chem. Soc. 80 (1958), 1107.
39) A. Michaelis und H. V. Soden: Ann. 229 (1885), 307.
40) Eine Übersicht gibt G. M. Kosolapoff[2] S. 98.
41) W. S. Knowles und Q. E. Thompson: Chem. and Ind. 1959, 121.
42) M. Piank und B. C. Owen: J. Appl. Chem. (London) 5 (1955), 525.
43) C. Engler und W. Wild: Chem. Ber. 30 (1897), 1669.
A. Schönberg und H. Krüll: Chem. Ber. 59 (1926), 1403.
44) A. Cahours und A. W. Hofmann: Ann. 104 (1857) 1.
R. R. Renshaw und F. K. Bell: J. Amer. chem. Soc. 43 (1921), 916.
45) P. Pishchimuka: Chem. Ber. 41 (1908), 3854.
46) A. C. Buck, J. D. Bartleson und H. P. Lankelma: J. Amer. chem. Soc. 70 (1948) 744.
47) M. Schmidt: Z. anorg. all. Chem. 289 (1957), 193.
M. Schmidt und G. Talsky: Chem. Ber. 90 (1957), 1637.
48) H. Staudinger und J. Mayer: Helv. Chim. Acta 2 (1919), 635.
49) H. Staudinger und E. Hauser: Helv. Chim. Acta 4 (1921), 861.
50) M. F. Hawthorne: J. Amer. chem. Soc. 83 (1961), 367.
51) E. Wiberg und P. Paetzold: Dissert. P. Paetzold Uni. München 1961.
52) K. Issleib und A. Brack: Z. anorg. all. Chem. 277 (1954), 271.
53) A. W. Hofmann: Ann. 1 (1861), 59.
54) P. Jakobson: Lehrbuch der org. Chem. 2. Aufl. (1907), Teil 1, 247.
55) H. Staudinger: Helv. Chim. Acta 2 (1919), 616.
56) K. A. Jensen: J. prakt. Chem. 148 (1937), 101.
57) A. C. Davies und W. P. Walters: J. chem. Soc. 137 (1935), 1786.
58) W. Steinkopf und R. Bessaritsch: J. prakt. Chem. 109 (1925), 235.
59) F. N. Marqulis und D. H. Templeton: J. Amer. chem. Soc. 83 (1961), 995.
60) K. Issleib und D. W. Müller: Chem. Ber. 92 (1959), 3175.

61) K. Issleib und E. Priebe: Chem. Ber. 92 (1959), 3183.

62) L. Bourgeoise und J. Bolle: Mém. serv. Chim. état (Paris) 34 (1948), 411.

63) J. v. Braun: Chem. Ber. 35 (1902), 817.

J. v. Braun und W. Kaiser: Chem. Ber. 56 (1923), 551.

64) S. Goldschmidt und F. Obermeier: Ann. 588 (1954), 27.

65) H. W. Grimmel, A. Guenther und J. F. Morgan: J. Amer. chem. Soc. 68 (1946) 539.

66) A. Fessenden und J. P. Fessenden: Chem. Rev. 61 (1961), 361.

67) H. Hoffmann: Angew. Chem. 72 (1960), 77.

H. Hoffmann: Chem. Ber. 94 (1961), 1331.

68) N. L. Paddoch: Chem. and Ind. 1955, 900.

A. Hofmann: J. chem. Soc. 52 (1930) 2995.

J. Meninger und C. Engels: Chem. Ber. 21 (1888), 326, 2914.

69) H. H. Anderson: J. Amer. chem. Soc. 73 (1951) 5802.

70) H. Nöth und S. Lukas: Diplomarb. S. Lukas Uni. München 1961.

71) H. Tait: Z. für Chem. 1865, 648.

72) C. L. Jackson und A. E. Menke: Am. Chem. J. 6 (1885), 89.

P. Lemoult: Compt. rend. 138 (1904), 1223.

73) S. Goldschmidt und H. L. Krauss: Ann. 595 (1955), 193.

74) F. G. Mann: J. chem. Soc. 1940, 1209.

75) K. A. Jensen: Z. anorg. all. Chem. 229 (1936), 265.

76) K. A. Jensen: Z. anorg. all. Chem. 229 (1936), 225.

J. Chatt und R. G. Wilkins: J. chem. Soc. 1956, 525.

77) K. Issleib und H. O. Fröhlich: Z. anorg. all. Chem. 298 (1959), 85.

78) F. G. Mann und D. Purdie: J. chem. Soc. 1935, 1560.

79) K. A. Jensen: Z. anorg. all. Chem. 225 (1935), 97.

80) G. Wilkinson und T. S. Piper: J. Inorg. Nucl. Chem. 2 (1956). 33.

J. Chatt und F. G. Mann: J. chem. Soc. 1938, 1949.

W. Hieber und J. G. Floss: Z. anorg. all. Chem. 291 (1957), 314.

F. G. Mann und D. Purdie: J. Chem. Soc. 1937, 1828.

M. F. Perutz und D. Weisz: J. chem. Soc. 1946, 438.

81) K. A. Hofmann und F. Küspert: Z. anorg. all. Chem. 15 (1897), 231.

R. Varet: Compt. rend. 115 (1892), 880.

P. C. Ray und N. Dhar: J. chem. Soc. 1913, 3.

82) R. G. Dickinson: J. Amer. chem. Soc. 44 (1922), 774.

83) C. H. Gillavry und J. M. Bijovet: Z. Krist. 94 (1936), 249.

84) A. Broglie: Chem. Ber. 10 (1877), 628.

85) F. W. Benett, H. J. Emeleus und R. N. Haszeldine: J. Amer. chem. Soc. 75 (1953), 1565.

86) L. Anschütz et al.: Chem. Ber. 76 (1943), 218.
J. B. Conant, V. H. Wellingford und S. S. Gandheker: J. Amer. chem. Soc. 45 (1923), 762.
87) E. Fluck, J. R. v. Wazer und L. C. D. Groenweghe: J. Amer. chem. Soc. 81 (1959), 6363.
E. Fluck und J. R. v. Wazer: Z. anorg. all. Chem. 307 (1961), 113.
88) G. Hassel: Dissert. Uni. Mainz (1959) siehe 96) S. 865.
89) R. N. Maxon: Inorg. Synth. Vol. I, 99 New York (1939).
90) J. H. Kästle und L. O. Beatty: J. Amer. chem. Soc. 23 (1900), 505.
91) J. H. Kästle und L. O. Beatty: J. Amer. chem. Soc. 21 (1899), 392.
92) V. Auger: Compt. rend. 139 (1904), 671.
93) J. Meisenheimer et al.: Ann. 449 (1926), 247.
94) W. R. Trost: Canad. J. Chem. 32 (1954), 356.
95) R. R. Holmes und E. F. Bertrand: J. Amer. chem. Soc. 80 (1958), 2980.
96) H. Hoffmann, R. Grünewald und L. Horner: Chem. Ber. 93 (1960), 861.
97) Fr. Guichard: Chem. Ber. 32 (1899), 1572.
A. Michaelis: Ann. 315 (1901), 43.
98) M. S. Kharasch, E. V. Jensen und S. Weinhouse: J. org. Cgem. 14 (1949), 429.
99) R. B. Fox: J. Amer. chem. Soc. 72 (1950), 4147.
100) Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer: Helv. Chim. Acta 35 (1952), 1412.
Th. Weil: Helv. Chim. Acta 37 (1954), 654.
101) W. C. Davies und F. G. Mann: J. chem. Soc. 1944, 276.
D. C. Morrison: J. Amer. chem. Soc. 72 (1950), 4820.
102) K. Issleib und W. Seidel: Chem. Ber. 92 (1959), 2681.
103) H. Gilman und C. G. Stuckmisch: J. Amer. chem. Soc. 63 (1941), 2844.
104) A. Michaelis: Ann. 293 (1896), 193; 294 (1896), 482.
105) H. Gall und I. Schuppen: Chem. Ber. 64B (1930), 482.
H. Hahner und G. Wehrhahn: Ann. 128 (1863), 254.
106) M. Délphine: Ann. chim. (Paris) 25 (1912), 557.
107) H. H. Anderson: JUPAC, Colloquium of Sect. of inorg. Chem. Münster 1954, Verlag Chemie.
108) J. E. Griffiths und A. B. Burg: J. Amer. chem. Soc. 82 (1960), 1508.
109) F. G. A. Stone: Chem. Rev. 58 (1958), 101.
110) H. C. Brown und S. Sujishi: J. Amer. chem. Soc. 70 (1948), 2878.
H. C. Brown, M. D. Taylor und S. Sujishi: J. Amer. chem. Soc. 73 (1951), 2464.
111) E. Wiberg und H. Bolz: Chem. Ber. 73 (1940), 209.
112) E. Gamble und T. Gilmont: J. Am. chem. Soc. 62 (1940), 717.
113) E. Wiberg und K. Mödritzer: Z. f. Naturf. 11b (1956), 755; 12b (1957), 127.
114) H. Nöth und H. Beyer: Chem. Ber. 93 (1960), 928.

115) A. B. Burg und R. J. Wagner: J. Amer. chem. Soc. 75 (1953), 3871.
116) F. G. A. Stone und A. B. Burg: J. Amer. chem. Soc. 76 (1954), 386.
117) R. S. Mulliken: J. Amer. chem. Soc. 74 (1952), 811.
118) A. B. Burg und G. Brencal: J. Amer. chem. Soc. 80 (1958), 3198.
119) R. W. Parry und T. C. Bissot: J. Amer. chem. Soc. 78 (1956), 1524.
120) E. Wiberg und G. Mikulaschek: Diplomarb. G. Mikulaschek Uni. München 1960.
121) G. Kodama und R. W. Parry: J. Inorg. Nucl. Chem. 17 (1961), 125.
122) T. Reetz und B. Katlafsky: J. Amer. chem. Soc. 82 (1960), 5036.
123) F. Hewitt und A. K. Holliday: J. chem. Soc. 1953, 530.
124) Th. Reetz: J. Amer. chem. Soc. 82 (1960), 5039.
125) E. Wiberg und G. Müller-Schiedmayer: Diss. G. Müller-Schiedmayer, Uni, München 1959.
126) E. Wiberg und H. Nöth: Z. f. Naturf. 12b (1957), 125.
127) E. Wiberg und G. Müller-Schiedmayer: Z. anorg. all. Chem. 308 (1961), 352.
128) R. E. Rundle: J. Amer. chem. Soc. 69 (1947), 1327, 1719.
129) R. S. Mulliken: Chem. Rev. 41 (1947), 215.
130) H. C. Brown: Record Chim. Progress 14 (1953), 83.
H. C. Brown und R. H. Horowitz: J. Amer. chem. Soc. 77 (1955), 1733.
131) W. A. G. Graham und F. G. A. Stone: Chem. and Ind. 1956, 319.
132) G. M. Phillips, J. S. Hunter und L. E. Sutton: J. chem. Soc. 1945, 146.
133) C. M. Bax, A. R. Katritzky und L. E. Sutton: J. chem. Soc. 1958, 1258.
134) H. C. Brown und R. R. Holmes: J. Amer. chem. Soc. 78 (1956), 2173.
135) P. Baumgarten und W. Bruns: Chem. Ber. 80 (1947), 517.
136) T. C. Waddington und F. Klanberg: Naturw. 46 (1959), 578.
137) W. L. Groeneveld und A. P. Zuur: Rec. trav. chim. 72 (1953), 617.
138) J. F. Brown: J. Amer. chem. Soc. 73 (1951), 1218.
139) A. B. Burg et al.: J. Amer. chem. Soc. 76 (1954), 3903.
140) E. Wiberg und K. Schuster: Z. anorg. all. Chem. 213 (1933), 89.
J. F. Brown: J. Amer. chem. Soc. 74 (1952), 1219.
141) W. Gerrard und M. Lindsay: Chem. and Ind. 1960, 725.
142) M. J. Frazer, W. Gerrard und J. K. Patel: Chem. and Ind. 1959, 90.
143) W. Gerrard und P. F. Griffey: Chem. and Ind. 1959, 55.
144) H. Nöth: Z. für Naturf. 15b (1960), 327.
A. B. Burg: J. Inorg. Nucl. Chem. 11 (1959), 258.
145) E. Wiberg und A. Bolz: Z. anorg. all. Chem. 257 (1948), 131.
E. Wiberg, A. Bolz und P. Buchheit: Z. anorg. all. Chem. 256 (1948), 285.
146) J. R. v. Wazer [3] S. 179-180.
147) A. B. Burg und P. J. Slota: J. Amer. chem. Soc. 80 (1960), 2145.

148) H. H. Jaffe: J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1957), 372.
149) D. P. Craig und E. A. Magnusson: J. chem. Soc. 1956, 4895.
150) L. Pauling und M. Simonetta: J. chem. Phys. 20 (1932), 29.
151) M. Becke-Goering und J. Schulze: Z. anorg. all. Chem. 287 (1958), 1188.
152) R. Klement und O. Koch: Chem. Ber. 87 (1954), 333.
R. Klement und L. Beneck: Z. anorg. all. Chem. 287 (1956), 12.
153) D. R. Boyd und G. Chignell: J. chem. Soc. 123 (1923), 813.
D. R. Boyd und J. Smith: J. chem. Soc. 1926, 2323.
H. Hatt: J. chem. Soc. 1933, 776.
154) W. Casselmann: Ann. 83 (1852), 257.
155) M. Belard: Ann. Chim. Phys. 32 (1862), 337.
156) D. Clark, H. M. Powell und A. F. Wells: J. chem. Soc. 1942, 692.
H. Gerding und H. Houtgraf: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 74 (1955), 5.
L. Kolditz: Z. anorg. all. Chem. 284 (1956), 144.
157) A. Voigt und W. Biltz: Z. anorg. all. Chem. 133 (1924), 277.
158) W. A. G. Graham und F. G. A. Stone: J. Inorg. Nucl. Chem. 3 (1956), 164.
159) A. Michaelis und G. Schroeter: Chem. Ber. 28 (1894), 490.
160) C. A. Coulson: Quart. Rev. 1 (1947), 144.
161) D. P. Craig, A. MacColl u. a.: J. chem. Soc. 1954, 332.
162) A. B. Burg und E. S. Kuljian: J. Amer. chem. Soc. 72 (1950), 3103.
163) K. Hedberg: J. Amer. chem. Soc. 77 (1955), 6491.
164) F. G. A. Stone und D. Seyferth: J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955), 112.
165) H. S. Booth und J. H. Walkup: J. Amer. chem. Soc. 65 (1943), 2334.
166) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Ithaca, N. Y. (1948) S. 238.
167) H. H. Jaffe: J. chem. Phys. 21 (1953), 238.
H. H. Jaffe: J. phys. Chem. 58 (1954), 185.
168) R. Köster: Angew. Chem. 69 (1957), 94.
169) H. Nöth und H. Beyer: Chem. Ber. 93 (1960), 2251.
170) E. Wiberg und A. Schmidtpeter: Dissert. A. Schmidtpeter Uni. München 1960.
171) E. Wiberg: Naturwissenschaften 35 (1948), 182.
172) J. M. Schmidt: J. Amer. chem. Soc. 47 (1921), 2449.
H. Wieland und W. Rheinheimer: Ann. 423 (1921), 1.
173) A. Michaelis und K. Luxembourg: Chem. Ber. 29 (1896), 710.
174) K. Mödritzer: Chem. Ber. 92 (1959), 2637.
175) G. Ohlah und A. Oswald: Canad. J. Chem. 38 (1960), 1428.
176) R. F. Hunter und E. R. Styles: J. chem. Soc. 1927, 1211.
177) G. Ohlah und A. Oswald: Canad. J. Chem. 38 (1960), 1431.

178) W. Ipatiew, G. Rasuwajew und W. Stromski: Chem. Ber. 62 (1929), 598.
C. K. Banks u. a.: J. Amer. chem. Soc. 69 (1947), 927.
179) F. F. Blicke und F. O. Smith: J. Amer. chem. Soc. 52 (1930), 2946.
180) R. R. Holmes und J. A. Forstner: J. Amer. chem. Soc. 82 (1960), 5509.
181) E. Wiberg und K. Mödritzer: Dissert. K. Mödritzer Uni München 1955.
182) J. W. B. Reesor und G. F. Wright: J. org. Chem. 22 (1957), 358.
183) W. Kuchen und H. Buchwald: Angew. Chem. 71 (1959), 1617.
184) K. Issleib und D. Jacob: Chem. Ber. 94 (1961), 107.
185) M. Baudler und L. Schmidt: Naturwissenschaften 46 (1959), 577.
186) W. Mahler und A. B. Burg: J. Amer. chem. Soc. 80, (1958), 6161.
187) E. Wiberg und G. Müller-Schiedmeyer: Diplarb. G. Müller-Schiedmeyer, Uni. München 1958.
188) E. Wiberg und L. v. Ghemen: Diplarb. L. v. Ghemen Uni. München 1960.
189) A. Michaelis und H. Köhler: Chem. Ber. 10 (1877), 807.
190) W. Kuchen und H. Buchwald: Chem. Ber. 91 (1958), 2296.
191) K. Issleib und B. Mitscherling: Z. f. Naturf. 15b (1960), 267.
192) M. Baudler: Z. f. Naturf. 13b (1958), 364.
193) L. Horner, P. Beck und H. Hoffmann: Chem. Ber. 92 (1959), 2088.
194) H. Hoffmann und R. Grünewald: Chem. Ber. 94 (1961), 187.
195) F. Klages und H. Wolf: Angew. Chem. 68 (1956), 705.
196) A. Cahours und R. Riche: Ann. 122 (1862), 206.
197) M. L. Huggins: J. Amer. chem. Soc. 75 (1953), 4123.
198) K. Issleib und H. O. Fröhlich: Z. f. Naturf. 14b (1959), 349.
K. Issleib und H. Völker: Chem. Ber. 94 (1961), 392.
199) K. Issleib und A. Tschach: Chem. Ber. 92 (1959), 1118.
W. Kuchen und H. Buchwald: Angew. Chem. 69 (1957), 307.
200) K. Issleib und G. Schwager: Z. anorg. all. Chem. 310 (1961), 43.
201) E. Wiberg und A. Neumeier: Dissert. A. Neumeier Uni. München 1960.
202) T. Moeller: Inorg. Chemestry S. 516, New York (1952), John Wiley u. Sons.
203) A. Stock: The Hydrides of Boron and Silikon, New York (1933), Cornwell University Press.
204) H. Lux: Anorg. chem. Experimentierkunst, Leipzig (1959), Barth Verlag.
205) G. Beck: Deut. Z. gericht. Med. 12 (1928), 1.
206) H. Schäfer und A. Sieverts: Z. analyt. Chem. 121 (1940), 173.
207) E. Schulek und G. Vastagh: Z. analyt. Chem. 84 (1931), 167.
208) B. Wurzschmitt: Chem. Zt. 74 (1950), 356.
209) W. R. Simmons und J. H. Robertson: Ann. Chem. 22 (1950), 294, 1177.
210) W. Fresenius und G. Jander: Handbuch der Analyt. Chemie V S. 23, Berlin (1951).

211) W. Küster und A. Thiel: Logaritmische Rechentafeln S. 356, Berlin (1951).
212) M. Délephine: Bull. soc. chim. (4) 3 (1908), 643.
213) Beilstein: Handbuch der org. Chem. S. 59, Berlin (1922).
214) L. Hurtzig und A. Geuther: Ann. 111 (1859), 171.
215) E. L. Smith: J. chem. Soc. 1927, 1288.
H. Manske: J. Amer. chem. Soc. 53 (1931), 1106.
216) H. S. Booth und A. R. Bozarth: J. Amer. chem. Soc. 61 (1939), 2927.
217) A. B. Burg und C. L. Randolph: J. Amer. chem. Soc. 73 (1951), 953.
218) Inorg. Synth. Vol. V S. 95, New York (1957).
219) International Critical Tables: III (1933), 213.
220) G. W. Fenton und C. K. Ingold: J. chem. Soc. 1929, 2342.
221) H. Bode und H. Clausen: Z. anorg. all. Chem. 265 (1951), 229.
H. Bode und G. Teufer: Z. anorg. all. Chem. 268 (1952), 129.
222) F. Kohlrausch: Prakt. Physik (1956), Bd. 2, S. 261, 671.
223) Inorg. Synth. Vol. I S. 151, New York (1939).
224) H. Lux: Prakt. quant. anorg. Analyse S. 111, München (1949).

Lebenslauf

Geboren:	28. März 1935 in Tübingen/Württemberg.
Eltern:	Wilhelm Vetter, Kaufmann und Ehefrau Hildegart geb. Stratmann.
Schulbesuch:	Nach vier Volksschulklassen 1945 Eintritt in die Rudolph-Steiner-Schule in Tübingen. 1954 Abitur an der Rudolph-Steiner-Schule in Stuttgart.
Hochschul-studium	Immatrikulation für das Fach Chemie Sommersemester 1954 an der Universität Tübingen. Dort Ablegung des Diplomchemiker-Vorexamens am 11. Mai 1957. Fortsetzung des Studiums im Wintersemester 1957 an der Universität München. Nach Ablegung des Diplomchemiker-Hauptexamens am 12. Juni 1959 Durchführung der Diplom- und Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Ing. Dr. rer. nat. h. c. E. Wiberg am Institut für Anorganische Chemie der Universität München. Seit Sommersemester 1961 Assistent für Naturwissenschaftler.

Hans-Joachim Vetter